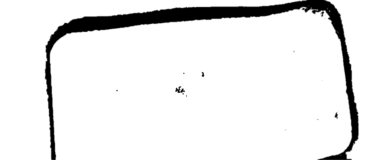


ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1888.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XIV.

1888
II

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Augustins, 55.

1888

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LA RÉFRACTION DES GAZ COMPARÉE A LEUR COMPRESSIBILITÉ;

PAR MM. J. CHAPPUIS ET CH. RIVIÈRE.

Introduction.

On n'a pu, jusqu'à présent, mettre en évidence aucune variation du pouvoir réfringent des gaz avec la pression. Biot et Arago en avaient admis la constance à la suite de recherches dans lesquelles la variation de pression ne dépassait pas 1^{atm}; depuis cette époque, les problèmes posés par Arago sur les indices des gaz ont été l'objet de travaux importants; mais les physiciens qui se sont occupés de ces questions se sont placés, le plus souvent, au point de vue de l'Astronomie, et leur but a été de fournir les données indispensables au calcul de la réfraction atmosphérique; leurs expériences sont donc restées dans les limites des pressions atmosphériques. M. Mascart [1], dans son grand travail sur les indices des gaz et des vapeurs, est le premier qui ait opéré sous des pressions élevées, et ses observations ne s'arrêtent, pour l'air en particulier, qu'à 8^{atm}; mais la conclusion de son Mémoire est que, même entre ces limites plus écartées, la constance du pouvoir

---

(1) MASCART, *Annales de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. VI; 1877.

réfringent se vérifie d'une façon satisfaisante; les variations de la température semblent toutefois avoir une influence plus marquée sur l'indice de réfraction que sur la densité; et les coefficients de température indiqués par M. Mascart sont presque tous supérieurs aux coefficients de dilatation.

Nous nous sommes proposé d'étendre cette étude à de plus hautes pressions, afin de comparer entre des limites très éloignées la variation de la réfraction à la variation du poids spécifique. Nous n'avons cru devoir poursuivre ce travail de vérification que sur trois gaz dont les propriétés physiques fussent, aux températures ordinaires, aussi différentes que possible, et nous avons choisi l'air, l'acide carbonique et le cyanogène : le premier appartient à la série des gaz dits *permanents,* le deuxième s'écarte déjà notablement de la loi de Mariotte à $0°$, le troisième est parmi les plus facilement liquéfiables et se recommandait en outre à notre choix par la valeur remarquablement élevée de son indice.

Avec les deux premiers, nous avons pu dépasser notablement les pressions jusqu'à présent réalisées et atteindre 20^{atm}; avec le cyanogène, l'expérience, quoique poursuivie entre des limites de pression nécessairement moins écartées, présente le même intérêt, puisque, pour les gaz facilement liquéfiables, les variations de la réfraction et du poids spécifique sont beaucoup plus rapides.

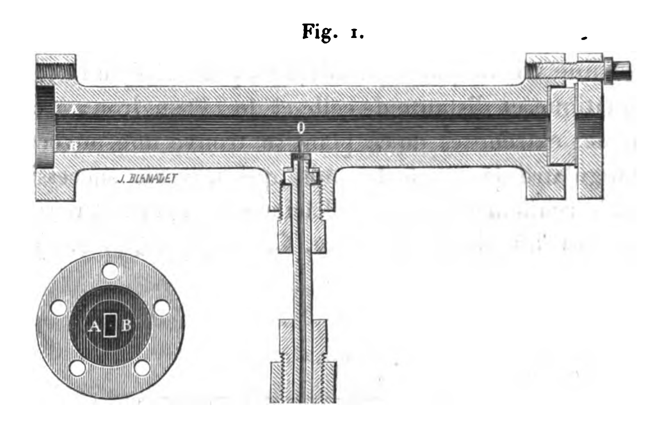
Mesures optiques.

Après diverses tentatives, la méthode interférentielle employée par Jamin et décrite dans les Mémoires classiques de ce savant sur la variation des indices de l'air, de l'eau et de la vapeur d'eau, s'est imposée à nous comme étant la plus précise.

La principale difficulté à surmonter provenait des pres-

sions élevées sous lesquelles nous voulions opérer. Nous avons fait usage d'un appareil (*fig.* 1) construit par M. Golaz et qui permet de comprimer le gaz à étudier dans une cavité prismatique fermée à chacune de ses extré-

Fig. 1.



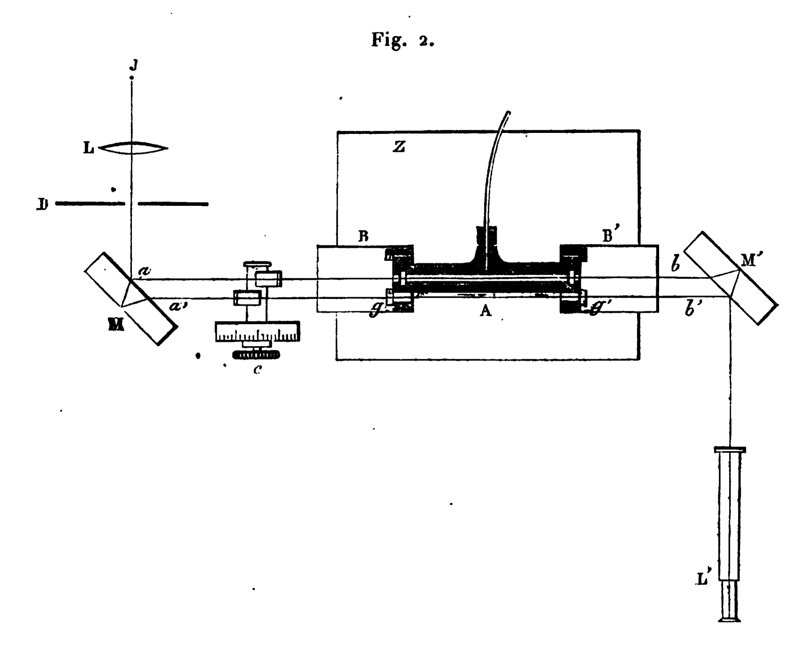
mités par une épaisse glace de verre : dans un tube cylindrique en acier, à parois très épaisses, on a introduit deux coquilles de cuivre rouge A et B ajustées de façon à y pénétrer à frottement; ces deux coquilles ont été préalablement rabotées, de façon qu'une fois mises en place elles laissent entre elles un canal à section rectangulaire. Le cylindre d'acier a environ 20^{cm} de long et 3^{cm} de diamètre; le canal intérieur a $0^{cm},5$ de haut sur 1^{cm} de large; c'est donc une cavité de 10^{cc} dont les parois peuvent, grâce à l'acier qui les entoure, résister à plusieurs centaines d'atmosphères. Ce tube est fermé à chacune de ses extrémités par une glace de 1^{cm} environ d'épaisseur; cette glace est maintenue contre l'ouverture bien rodée du tube par une plaque d'acier percée d'une ouverture rectangulaire et reliée par cinq vis de pression au corps du tube d'acier, qui présente à cet effet un renflement à chaque bout.

Les gaz qui doivent être comprimés dans cet espace y

sont introduits par un trou O percé dans la partie centrale du canal à travers les parois; à cet orifice est rattaché, par un système ordinaire de raccords, un tube d'acier qui met l'intérieur du tube d'observation en relation avec un réservoir à gaz.

Le cylindre d'acier a été raboté extérieurement et présente une facette plane parallèle au petit côté de la cavité prismatique et distante de celle-ci de 1^{cm} environ; à chacune des extrémités de ce plan, se trouve une ouverture rectangulaire de $0^{cm},5$ de côté, qui traverse successivement le renflement du tube d'acier et la plaque qui sert à maintenir les glaces de verre. Ce dispositif (*fig.* 2) est

Fig. 2.



destiné à donner passage au second faisceau interférent *a'b'*, le premier *ab* devant passer parallèlement, et à une distance de 1^{cm}, dans la cavité prismatique. L'existence, sur le trajet de ce premier faisceau, de deux glaces

épaisses, aurait rendu la différence de marche trop considérable; aussi avait-on collé deux glaces pareilles g, g', devant les ouvertures ménagées dans l'acier pour permettre le passage du second faisceau.

Enfin l'appareil tout entier était enveloppé dans un cylindre en laiton BB' d'environ 45^{cm} de longueur et placé horizontalement au milieu d'une grande caisse en zinc Z dont les extrémités du tube de laiton traversaient les parois opposées. Cette caisse (de 40^{cm} de long sur 30^{cm} de large et 25^{cm} de haut) est pleine d'eau et maintient ainsi le tout à température constante. Quand les expériences étaient faites à basse température, des dépôts de rosée pouvaient se produire sur les glaces du tube d'observation; on avait soin, pour les éviter, de placer dans les extrémités libres du cylindre de laiton quelques morceaux de chlorure de calcium; des disques, percés d'ouvertures rectangulaires convenablement placées, fermaient ces extrémités et laissaient passer les rayons interférents, tout en formant des chambres presque closes où l'air pouvait être facilement desséché.

Les rayons lumineux, fournis par un brûleur jaune J, rencontraient successivement: une lentille cylindrique L, un diaphragme rectangulaire D, le premier miroir M de l'appareil Jamin, un compensateur c à deux lames destiné à modifier à volonté l'aspect des franges, l'appareil décrit plus haut, le second miroir interférentiel M' et enfin une lunette fixe à réticule L', dans laquelle on observait le phénomène.

La moindre variation de pression produite dans la cavité prismatique déplace les franges qu'on voit alors monter ou descendre dans le champ de la lunette. Avant chaque expérience, on attendait qu'elles fussent stationnaires, puis on les dessinait en représentant aussi exactement que possible leur situation par rapport au réticule. On comprimait alors graduellement le gaz intérieur, assez

lentement pour que l'on pût compter aisément le nombre des franges qui passaient sous le réticule, et, la compression terminée, on attendait de nouveau qu'elles fussent immobiles pour dessiner le nouvel aspect du phénomène ; on pouvait, dans ces conditions, estimer le dixième de frange.

L'équilibre final est atteint d'autant plus rapidement qu'on opère sous une pression moyenne plus grande ; aux hautes pressions, les causes perturbatrices inconnues qui peuvent avoir quelque influence sur la position des franges agissent donc moins longtemps, et l'expérience présente de meilleures garanties d'exactitude que dans le voisinage de la pression atmosphérique.

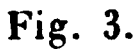
Ce même appareil a été employé pour toutes les mesures optiques. L'appareil destiné à l'évaluation des pressions a varié, au contraire, suivant qu'il s'est agi de l'air et de l'acide carbonique, ou du cyanogène.

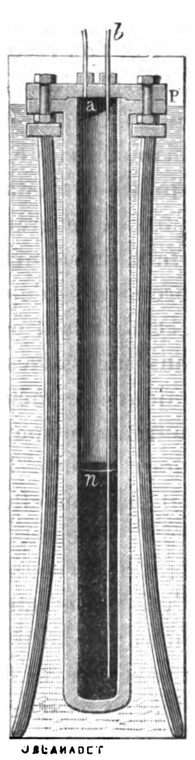
Mesure des pressions.

Dans le cas de l'air et de l'acide carbonique, on mesurait les pressions à l'aide d'un manomètre à air libre, disposé de la façon suivante.

Le gaz était emmagasiné dans un réservoir cylindrique en acier d'environ 80^{cm} de hauteur et 5^{cm} de diamètre intérieur (*fig.* 3). Ce réservoir se terminait, à sa partie supérieure, par une plate-forme bien rodée P sur laquelle on fixait, pour le fermer, un disque d'acier assujetti à l'aide de cinq vis de pression ; une mince rondelle annulaire de plomb rendait la fermeture hermétique. Ce disque était percé de deux ouvertures dans lesquelles on pouvait fixer, à l'aide de boulons, deux tubes d'acier *a* et *b* de 2^{mm} de diamètre intérieur s'ouvrant l'un à la partie supérieure, l'autre au fond du réservoir. Le premier de ces tubes était relié à l'appareil d'observations optiques ;

l'autre, fait de plusieurs morceaux réunis bout à bout par des joints bien hermétiques, était, à son autre extré-


Fig. 3.



mité, mastiqué à la partie inférieure d'un tube de verre vertical de $1^{cm},5$ de diamètre intérieur et de 2^{m} de hauteur.

Grâce au tube d'acier, qui avait une grande longueur, on pouvait déplacer ce tube de verre manométrique le long d'un escalier à plusieurs étages, dont les paliers successifs étaient percés d'ouvertures rectangulaires superposées; le long du mur de ce même escalier courait une

règle en bois sur laquelle était tracée une graduation en centimètres.

Pour mettre l'appareil en expérience, après l'avoir monté, on y faisait le vide par l'ouverture supérieure du tube manométrique, puis on laissait rentrer le gaz sur lequel on voulait opérer, et l'on recommençait cette opération plusieurs fois, de manière à avoir un gaz pur. L'appareil ayant été ainsi rempli une dernière fois, on versait dans le tube manométrique un poids connu de mercure dont une partie pénétrait dans le réservoir à gaz, et dont le reste remplissait le grand tube d'acier et la partie inférieure du tube manométrique placé d'abord assez bas pour que la pression ne dépassât point de beaucoup 1^{atm}. En élevant et abaissant ce tube, on s'assurait qu'après des oscillations successives la surface libre du mercure reprenait toujours le même niveau lorsqu'on redonnait au manomètre la même position le long de l'échelle. On augmentait ensuite la pression en introduisant dans l'appareil de nouvelles quantités de mercure; on avait préparé à cet effet, à l'avance, une série de flacons renfermant des poids connus (voisins de 1^{kg}) de ce liquide et dont on versait le contenu par l'ouverture supérieure du manomètre; si un flacon n'était pas vidé entièrement, on pesait le résidu de façon à connaître toujours exactement le poids de mercure introduit. Quand le niveau arrivait près de l'extrémité supérieure du tube manométrique, on montait celui-ci à l'étage supérieur, ce qui faisait baisser le niveau dans le tube et permettait de nouvelles additions.

L'appareil contient donc à un moment donné un poids connu P de mercure. Mais le tube de fer en renferme un poids p qu'il faut connaître; ce tube est formé de trois parties qui ont été jaugées séparément à des températures bien déterminées; on en déduit le poids de mercure qu'elles renferment à la température indiquée par un thermo-

mètre accroché vers le milieu. On a adopté pour cela, comme coefficient de dilatation apparente du mercure dans le fer, le nombre

$$0,00015.$$

Le poids de mercure p est égal, en moyenne, à

$$527^{gr},60.$$

De même, le tube manométrique de verre contient un poids p' de mercure qu'il faut connaître. Pour ce jaugeage, ce tube, qui est installé sur une règle spéciale en bois, est fermé par le bas et maintenu dans une salle à température constante de 20°, 5 ; on y verse des poids connus de mercure, en évitant avec soin les bulles d'air. Les résultats ont servi à construire une courbe dont l'abscisse représente la longueur de la colonne de mercure mesurée sur la règle spéciale, et l'ordonnée le poids moyen de mercure par centimètre de longueur, c'est-à-dire le facteur par lequel on doit multiplier l'abscisse pour avoir le poids p'. A cette courbe est adjointe une petite Table de correction, le facteur en question variant légèrement avec la température. La règle de bois est d'ailleurs supposée invariable, et le coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre a été pris égal à

$$\frac{1}{6140}.$$

La température était indiquée par un thermomètre placé contre le tube de verre.

On détermine alors, avec ces éléments, le poids

$$P - p - p'$$

de mercure qui se trouve dans le réservoir à gaz. Il est évident que, si l'on peut en déduire la hauteur du niveau du mercure dans ce réservoir, on pourra, en repérant ce

niveau sur la règle du mur, et reportant aussi sur cette même règle le niveau du mercure dans la partie en verre du manomètre, avoir la différence de ces deux niveaux; cette longueur, que l'on réduira à 0° et à laquelle on ajoutera la hauteur barométrique, mesurera la pression du gaz renfermé dans l'appareil. Il avait été nécessaire, dans ce but, de procéder à un jaugeage préalable du réservoir; pour cela, le tube de fer qui devait y plonger étant en place et fermé par sa partie inférieure, on versait des kilogrammes successifs de mercure et l'on déterminait chaque fois la distance du niveau du liquide à la plate-forme horizontale supérieure à l'aide d'une règle graduée pourvue à sa partie inférieure d'un contact électrique ; on abaissait cette règle jusqu'à fermer un circuit formé par une pile et un galvanomètre et comprenant le mercure contenu dans le réservoir; par des déplacements alternatifs et très petits, on déterminait exactement le point d'affleurement, et la lecture était faite sur la règle au moyen d'un viseur à réticule. Chaque kilogramme occupe dans le réservoir une hauteur d'environ 4^{cm}, et une simple interpolation linéaire entre 2^{kg} consécutifs suffit pour faire connaître avec une grande précision la distance qui sépare de la plate-forme l'affleurement du poids $P - p - p'$ de mercure versé dans une expérience. Cette plate-forme peut être repérée une fois pour toutes sur la grande règle du mur; elle se trouvait au niveau de la division 69,85 dans les expériences sur l'air, et à la division 70,41 dans les expériences sur l'acide carbonique.

La longueur de la colonne de mercure ainsi mesurée était réduite à 0° à l'aide de trois thermomètres placés, l'un dans un vase plein d'eau où l'on avait soin de maintenir plongé le réservoir à gaz, l'autre au milieu du tube de fer, le troisième contre le tube manométrique de verre.

Il est à remarquer que la mesure de la pression, ainsi

conduite, ne saurait présenter une très grande précision, car la graduation de la règle murale laissait un peu à désirer. Mais ce qu'il importe surtout de connaître avec précision, c'est la *variation de pression* pendant une expérience; or, cette variation est représentée par le déplacement du niveau du mercure dans la partie supérieure du manomètre, diminué du déplacement du niveau dans le réservoir, ces deux longueurs étant ramenées à 0°. La première variation s'observe sur la règle de bois sur laquelle est fixé le tube manométrique; le second déplacement se déduit avec une grande précision de la variation du poids $P - p - p'$ de mercure introduit dans le réservoir : comme la section de ce réservoir est très grande, une erreur même notable sur le poids initial ou final n'entraîne qu'une erreur insignifiante sur la variation du niveau inférieur du mercure. Ceci suppose, bien entendu, que ni le réservoir à gaz ni le tube manométrique ne sont déplacés pendant une expérience : or, le premier était installé à demeure; quant au manomètre, lorsqu'on le transportait d'un étage à un autre, on se dispensait de compter les franges, et à chaque étage les expériences étaient faites par séries correspondant à des positions déterminées de ce tube.

La méthode exposée d'abord permettait, d'ailleurs, d'évaluer, avec une précision bien suffisante, la pression moyenne pendant chaque expérience.

Dans le cas du cyanogène, où l'on opérait sur des masses de gaz beaucoup plus faibles, et où l'on n'a pas dépassé une pression de 3^m de mercure, on mesurait les pressions à l'aide d'un manomètre à air libre ordinaire. La grande branche de ce manomètre, formée de deux tubes de cristal superposés et divisés en millimètres, avait environ $3^m,25$ de long; la petite branche, haute de près de 1^m, et divisée également en millimètres, servait de chambre à gaz; on avait mastiqué à sa partie supérieure le tube d'acier abou-

tissant à l'appareil optique. On faisait varier la pression en introduisant, par un robinet à trois voies placé à la partie inférieure de ce manomètre, du mercure contenu dans un réservoir situé à un niveau plus élevé que l'extrémité supérieure de la grande branche et relié au robinet par un tube de fer; les positions des deux niveaux du mercure se lisaient sur les graduations des deux tubes et l'on faisait subir à ces lectures les corrections usitées dans toutes les recherches de ce genre.

Comparaison de la réfraction et de la compressibilité.

Pour comparer la réfraction à la compressibilité, nous avons, dans tous les cas, adopté la méthode suivante, qui nous a semblé à la fois simple et démonstrative.

Chacune de nos expériences de réfraction donne directement la variation d'indice correspondant à une variation de pression déterminée, toujours très faible. En effet, si nous désignons par k le nombre de franges dont on observerait le passage depuis la pression o jusqu'à une pression déterminée p; par n l'indice du gaz sous cette pression; par e l'épaisseur de la couche gazeuse traversée et par λ la longueur d'onde de la lumière employée, on a la relation

$$(n-1)e = k\lambda.$$

Or, on mesure dans chaque expérience le nombre de franges Δk qui correspond à une variation de pression connue Δp; le rapport de ces deux variations peut être assimilé à la dérivée $\frac{\partial k}{\partial p}$ et, par suite de la relation précédente, à la dérivée $\frac{\partial(n-1)}{\partial p}$ pour la pression moyenne de l'expérience.

D'autre part, à l'aide de formules empiriques reliant la

densité d du gaz à sa pression, il est facile d'avoir, à moins d'un millième près, la valeur de la dérivée $\frac{\partial d}{\partial p}$ pour la même pression moyenne et la même température.

On calcule le quotient de ces deux dérivées. Si ce quotient est constant, on peut poser

$$\frac{\partial(n-1)}{\partial p} = \mathrm{A}\frac{\partial d}{\partial p},$$

A désignant une constante, et, par suite,

$$n-1 = \mathrm{A}d,$$

car $n-1$ doit être nul en même temps que d; on aura alors vérifié la constance du pouvoir réfringent. Si, au contraire, le quotient des deux dérivées dépend de la pression et varie régulièrement, c'est qu'il en est de même du quotient $\frac{n-1}{d}$.

Air atmosphérique.

Nos expériences sur la réfraction de l'air ont été faites à la température de 21° C. entre les pressions exercées par des colonnes de 0^{m} à 15^{m} de mercure à 0°.

Les expériences de Regnault sur la compressibilité de l'air n'ont pas été faites à cette température, mais bien à 4° ou 5°, et nous ne connaissons pas d'observations précises, faites dans les mêmes limites de pression, à une température voisine de celle où nous opérions.

M. Van der Waals a proposé, pour représenter la compressibilité des gaz, la formule suivante, qui relie la pression p et le volume v d'une masse gazeuse à sa température absolue T,

$$\left(p+\frac{c}{v^2}\right)(v-\alpha) = \mathrm{RT}.$$

Nous avons calculé les coefficients de cette formule à l'aide des expériences de Regnault sur la compressibilité

de l'air à 4°, en prenant pour unité de pression le poids d'une colonne de 1^m de mercure à 0° et pour unité de volume le volume d'une masse d'air à 4° sous la pression de 1^m de mercure; le calcul a été fait avec les groupes de valeurs suivants :

$$p = 1, \qquad v = 1, \qquad T = 277,$$
$$p = 13{,}84467, \qquad v = \tfrac{1}{14}, \qquad T = 277,$$
$$p = 1{,}34759, \qquad v = 1, \qquad T = 373,$$

les deux premiers résultant des expériences de Regnault sur la compressibilité de l'air, et le troisième de ses expériences sur la dilatation. On a trouvé pour les constantes de la formule

$$c = 0{,}00\,296,$$
$$\alpha = 0{,}00\,204\,07,$$
$$R = 0{,}00\,361\,34.$$

Alors la formule a donné, comme pression correspondant au volume $\frac{1}{8}$ à la température de 4°, la valeur

$$7{,}951,$$

au lieu du nombre

$$7{,}946$$

trouvé par Regnault; l'erreur relative est d'environ 0,0006. Nous regarderons l'approximation comme suffisante, et nous admettrons que la formule de M. Van der Waals, avec les coefficients ci-dessus, représente également bien la compressibilité de l'air à 21°.

Mais cette formule n'est pas commode pour le calcul de la dérivée $\frac{\partial d}{\partial p}$, et nous ne nous en sommes servis que pour construire une autre formule plus simple qu'on pût regarder cependant comme lui étant numériquement équivalente dans l'intervalle des pressions où nous avons opéré. A cet effet, on a calculé les pressions correspondant, à 21°,

aux volumes $1, \frac{1}{8}, \frac{1}{14}$, et l'on a trouvé

$$v = 1, \qquad p = 1,06155,$$
$$v = \tfrac{1}{8}, \qquad p = 8,45034,$$
$$v = \tfrac{1}{14}, \qquad p = 14,73003.$$

Avec le premier et le troisième groupe de ces valeurs, on a calculé les coefficients de la formule

$$d = Ap(1 + \beta p),$$

ce qui a donné

$$\log A = \bar{1},9737579,$$
$$\log \beta = \bar{4},8158810,$$
$$\beta = 0,00065,$$

et alors cette dernière formule, si l'on y fait

$$p = 8,45034,$$

donne

$$d = 7,9988,$$

au lieu de

$$d = 8,$$

approximation fort satisfaisante.

Nous avons donc calculé les valeurs de $\frac{\partial d}{\partial p}$ à l'aide de cette formule, en y remplaçant seulement la constante A par l'unité, et exprimant les pressions en centimètres de mercure, ce qui donne

$$\frac{\partial d}{\partial p} = 1 + 0,0000130p.$$

On a réuni dans le Tableau suivant les données numériques et les résultats des expériences faites sur l'air.

TABLEAU A.

Pression moyenne en cm.	Δp.	Δk.	$\frac{\Delta k}{\Delta p}$.	$\frac{\partial d}{\partial p}$.	$\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p}$.	Différence avec la moyenne.	Fraction de frange correspondt à cette différence.
38			1,2227	1,0005	1,2221	+0,0011	+0,09
38	76,08	93,12	1,2240	1,0005	1,2234	+0,0024	+0,19
38	76,08	93,16	1,2245	1,0005	1,2239	+0,0029	+0,23
337	62,31	76,25	1,2237	1,0044	1,2183	—0,0027	—0,17
344	64,47	79,11	1,2270	1,0045	1,2215	+0,0005	+0,03
371	71,22	87,40	1,2272	1,0048	1,2214	+0,0004	+0,03
409	82,24	100,88	1,2266	1,0053	1,2201	—0,0009	—0,08
419	84,66	104,15	1,2302	1,0054	1,2236	+0,0026	+0,23
593	47,37	58,13	1,2271	1,0077	1,2177	—0,0033	—0,15
645	54,74	67,40	1,2313	1,0084	1,2210	0	0
645	55,05	68,00	1,2353	1,0084	1,2249	+0,0039	+0,22
984	50,85	62,80	1,2350	1,0128	1,2194	—0,0016	—0,09
1038	58,14	71,73	1,2337	1,0135	1,2173	—0,0037	—0,21
1084	63,52	78,70	1,2390	1,0141	1,2218	+0,0008	+0,06
1382	91,18	113,25	1,2420	1,0179	1,2202	—0,0008	—0,08
1407	55,79	69,21	1,2405	1,0183	1,2182	—0,0028	—0,16
1408	55,94	69,57	1,2436	1,0183	1,2213	+0,0003	+0,02
1420	57,49	71,67	1,2466	1,0185	1,2240	+0,0030	+0,18
1468	64,26	79,87	1,2429	1,0191	1,2196	—0,0014	—0,10
1468	65,70	81,68	1,2432	1,0191	1,2199	—0,0011	—0,06
				Moyenne....	1,2210		

Dans la deuxième et la troisième colonne se trouvent inscrits la variation de pression Δp produite pendant l'expérience et le nombre de franges Δk qui a passé sous le réticule de la lunette; la première donne la pression moyenne de l'expérience, et dans la quatrième on a placé les valeurs du rapport $\frac{\Delta k}{\Delta p}$; les dérivées de la densité figurent dans la cinquième colonne; la sixième donne la valeur du quotient $\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p}$; dans une septième colonne on a inscrit la différence entre ce rapport et la moyenne de ses

diverses valeurs, et enfin, dans la dernière, on a calculé la fraction de frange dont il eût fallu augmenter ou diminuer le nombre de franges observé pour trouver toujours cette moyenne exactement.

On voit que les mesures ont été faites à des pressions croissantes variant entre 0^{atm} et 20^{atm} environ, et que les valeurs de $\frac{\Delta k}{\Delta p}$ vont, en augmentant assez régulièrement avec la pression, depuis 1,2227 jusqu'à 1,2432; mais, d'autre part, le rapport $\frac{\partial d}{\partial p}$ va, lui aussi, en augmentant de 1,0005 jusqu'à 1,0191, de telle sorte que le rapport $\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p}$ reste à peu près constamment égal à 1,2210; l'écart maximum des valeurs calculées et de cette moyenne est 0,0029, ce qui correspondrait à une erreur d'un peu plus d'un cinquième de frange, en supposant que la variation de pression ait toujours été déterminée avec une rigoureuse exactitude. Les différences, tantôt positives, tantôt négatives, toujours assez faibles, sont réparties sans aucune loi apparente. On peut donc écrire la relation

$$\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p} = 1,221,$$

d'où

$$k = 1,221\, d = 1,221\, p(1 + 0,00\,00065\, p).$$

Acide carbonique.

Dans le cas de l'acide carbonique, nous avons regardé la compressibilité comme représentée d'une manière satisfaisante par la formule suivante de M. Clausius ([1])

$$p = \frac{\mathrm{RT}}{v - \alpha} - \frac{\mathrm{M}}{\mathrm{T}(v + \beta)^2},$$

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 639; 1882.

et nous avons adopté les coefficients proposés par M. Sarrau (¹), à savoir :

$$\log R = 0,98047, \qquad \log M = 7,27300, \qquad \alpha = 2,97, \qquad \beta = 3,26.$$

Comme pour l'air, cette formule ne nous a servi que pour en calculer une autre d'un maniement plus commode, mais équivalente dans les limites de nos pressions et à 21° ; cette autre formule est la suivante

$$d = p(1 + 0,000074p + 0,00\,000\,000\,00055p^3),$$

p désignant la pression exprimée en centimètres de mercure ; par suite,

$$\frac{\partial d}{\partial p} = 1 + 0,000\,148p + 0,00\,000\,000\,0022p^3.$$

Nous avons alors dressé le Tableau suivant qui contient, comme celui qui est relatif à l'air, les données expérimentales et les résultats des calculs numériques :

Tableau B.

Pressions moyennes en cm.	Δp.	Δk.	$\frac{\Delta k}{\Delta p}$.	$\frac{\partial d}{\partial p}$.	$\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p}$.	Différence avec la moyenne.	Fraction de frange correspd[t] à cette différence.
38	75,65	141,83	1,875	1,0056	1,864	+0,004	+0,30
308	28,00	54,41	1,943	1,0462	1,857	—0,003	—0,08
355	65,12	127,63	1,960	1,0535	1,860	0	0
558	42,25	85,25	2,017	1,0864	1,857	—0,003	—0,14
588	92,21	187,45	2,033	1,0915	1,863	+0,003	+0,30
604	48,27	98,32	2,037	1,0942	1,862	+0,002	+0,11
1040	58,35	127,86	2,191	1,1787	1,859	—0,001	—0,07
1040	73,58	161,50	2,194	1,1787	1,861	+0,001	+0,09
1366	57,68	134,71	2,335	1,2582	1,856	—0,004	—0,29
1423	57,30	135,58	2,366	1,274	1,857	—0,003	—0,22
			Moyenne.........		1,860		

(¹) Sarrau, *Sur la compressibilité des gaz* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 718 ; 1882).

Les mesures, comme dans le cas de l'air, ont été faites entre les pressions extrêmes de 0 et environ 20^{atm}. Dans ces limites, le rapport $\frac{\Delta k}{\Delta p}$ augmente beaucoup plus rapidement que pour l'air, de 1,875 à 2,366; l'accroissement du rapport $\frac{\partial d}{\partial p}$ étant aussi plus rapide, de 1,0056 à 1,274, la valeur de $\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p}$ reste à peu près constamment égale à la moyenne 1,860; les écarts, irrégulièrement répartis, n'atteignent que très rarement un quart de frange. On peut donc admettre la relation

$$\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p} = 1{,}860$$

et, par suite,

$$k = 1{,}860\, d = 1{,}860\, p(1 + 0{,}000074\, p + 0{,}00\,000\,000\,00055\, p^3).$$

Cyanogène.

L'étude du cyanogène a été plus difficile que celle des gaz précédents. Obligés de nous restreindre à des pressions de 3^m de mercure, nous avons cherché à étendre nos recherches dans une autre direction, en faisant plusieurs séries de mesures à des températures différentes comprises entre 0° et +35°.

N'ayant trouvé ni dans les expériences de Regnault, ni ailleurs, les éléments suffisants d'une comparaison entre la réfraction et la compressibilité, nous avons dû faire nous-mêmes l'étude de cette dernière propriété en opérant, comme pour la réfraction, à diverses températures et sous des pressions variant de 1^{atm} à 4^{atm}.

Compressibilité du cyanogène. — La compressibilité du cyanogène a été étudiée à l'aide d'un manomètre à air libre, par une méthode analogue à celle que Dulong et Arago ont employée pour l'air.

La chambre à gaz du manomètre était formée d'un tube divisé en millimètres sur une longueur de $0^m,94$, et prolongé provisoirement à sa partie supérieure par un tube capillaire muni d'un robinet de verre à trois voies.

Avant d'être mis en place, ce tube fut préalablement jaugé. A cet effet, il fut entouré d'un manchon de verre plein d'eau et mastiqué à la place de la petite branche d'un petit manomètre à air libre; cette disposition bien connue permettait de le remplir commodément de mercure qu'on laissait ensuite écouler par petites portions par le robinet à trois voies placé à la partie inférieure; chaque fois, on déterminait la division d'affleurement du mercure, en ayant soin de noter la hauteur du ménisque, et l'on pesait le liquide écoulé. Les nombres obtenus ont servi à la construction d'une courbe de calibrage : l'abscisse d'un point de cette courbe représente une division n du tube; l'ordonnée indique le poids moyen de mercure contenu par centimètre de longueur, à 18°, entre les divisions n et 94, ou, en d'autres termes, le nombre par lequel on doit multiplier la différence $94 - n$ pour avoir le poids de mercure qui, à 18°, remplit l'intervalle de ces deux divisions.

Ce poids représentera le volume à 18° de la partie $94 - n$ du tube; l'espace compris entre la division 94 et le robinet a été également jaugé, et son volume doit être ajouté au précédent; enfin, il est à noter que la hauteur du ménisque a une certaine influence sur les résultats, surtout lorsque les mesures sont faites à la partie supérieure du tube sous les pressions les plus élevées; on en a tenu compte dans ces expériences.

Le tube ainsi étudié fut alors mastiqué sur un manomètre à air libre dont nous avons déjà parlé et dont la grande branche a plus de 3^m de haut; puis on procéda à son remplissage de la manière suivante.

Du cyanure de mercure pulvérisé et desséché longue-

ment, jusqu'à décomposition avancée, a servi à préparer du cyanogène qu'on liquéfiait après l'avoir fait passer sur une longue colonne de chlorure de calcium ; ce liquide était enfermé par masses de 10^{cc} à 20^{cc} dans des tubes scellés. Un échantillon de cyanogène préparé dans ces conditions a pu être conservé plusieurs mois sans aucune altération. La chambre à gaz étant fermée à sa partie inférieure, on y fit le vide par la partie supérieure, d'abord à la pompe, puis à l'aide de la trompe à mercure. Lorsque le vide fut terminé, on isola le manomètre au moyen du robinet de verre à trois voies ; puis on mastiqua sur une des voies un tube à cyanogène qu'on avait préalablement ouvert. Pour débarrasser autant que possible d'azote ce cyanogène, on le faisait alors bouillir et même se congeler dans le vide avant de tourner le robinet de manière à en envoyer une partie dans la chambre manométrique. Le tube capillaire était alors fondu à aussi basse température que possible au-dessous du robinet. Ce mode de remplissage est le seul qui nous ait donné un gaz se transformant entièrement en liquide par l'effet de la pression, sans trace de résidu d'azote.

La chambre à gaz étant entourée d'un manchon de verre plein d'eau, on procède aux mesures en faisant pénétrer du mercure par la partie inférieure de l'appareil à la fois dans les deux branches du manomètre. La division d'affleurement du mercure dans le tube à gaz fait connaître, à l'aide de la courbe de jaugeage, le volume à 18° de la partie du tube occupée par le gaz et, par suite, le volume de ce gaz à la température de l'expérience.

Les affleurements du mercure, appréciés à l'aide d'une lunette viseur, ou simplement à l'œil nu dans la partie supérieure de la grande branche, sont reportés sur la graduation en millimètres tracée sur cette dernière ; on en déduit la pression en tenant compte de toutes les corrections habituelles relatives à la température, au défaut

de concordance des graduations des deux tubes et du baromètre, etc.

L'eau du manchon, constamment agitée dans l'intervalle des lectures, est maintenue à une température sensiblement constante par des additions d'eau chaude ou d'eau froide, et les observations d'une même série sont toutes ramenées par de légères corrections à une même température.

On figure les résultats obtenus à une température déterminée sur une feuille de papier quadrillé, en prenant pour abscisse la pression, et pour ordonnée l'inverse du produit du volume par la pression ; les points figuratifs ayant été reliés par une courbe moyenne, on choisit sur cette courbe trois points équidistants qui servent à calculer les coefficients de la formule

$$d = Ap(1 + \alpha p + \beta p^2).$$

Le Tableau suivant donne les valeurs trouvées pour ces coefficients aux températures 0°, 4°,55, 7°,55, 15°,77, 16°,55 et 27°,62 ; on y a joint les valeurs calculées par interpolation pour les températures 7°, 9°,5, 14°, 17°, 25° et 35°, en vue de la comparaison de la compressibilité et de la réfraction ; ces températures sont marquées d'un astérisque.

TABLEAU C.

Températures.	A.	α.	β.
0°	10462	0,000252	0,000000365
4,55	10279	248	300
7,00*	10183	246	270
7,55	10162	248	270
9,50*	10088	244	240
14,00*	9923	239	190
15,77	9860	237	170
16,55	9837	237	170
17,00*	9818	236	160
25,00*	9545	228	102
27,62	9457	225	90
35,00*	9225	218	70

Pour montrer jusqu'à quel point les formules calculées représentent les résultats des observations, on a réuni dans le Tableau suivant les écarts trouvés entre les nombres calculés à l'aide des formules précédentes et les résultats de chaque observation individuelle : il résulte de la valeur moyenne du coefficient A que les nombres qui suivent représentent presque exactement des dix-millièmes.

TABLEAU D.

Températures.	Différences.								
0°	+1	−1	−4	−3	0	+3	+1	+3	−5
	0	−7	+3	−1	+10	+2	+1	−1	+3
4,55	0	+5	−2	+4	+6	−6	0	−4	+2
	−8	+5	−4	+7	−5	−4	+3	−4	0
	−6	+5	+4	−4	0				
7,55	+4	0	+7	+1	+2	+1	−1	−1	−2
	−3	−2	0	+1	−2	−5	−5		
15,77	+9	−3	−5	0	−1	−3	−6	+2	+9
	+5	+10	+1	−5	0				
16,55	−1	+2	+4	+2	+3	−1	+1	0	0
	−3	−2	−3	−3	−1	+1	+5	+1	+3
27,62	−4	−5	+1	−5	0	−6	+2	−4	−12
	+4	+1	+3	+2	−5	+14	−9	+1	−5
	+2	+9	+7	+7	−1	−2	−2	−12	

On voit que l'écart n'atteint qu'exceptionnellement $\frac{1}{1000}$.

A l'aide des résultats obtenus par Regnault à 7°,7 entre les pressions de 70^{cm} et 140^{cm}, nous avons calculé une formule de même forme que les précédentes et trouvé

$$d = Ap(1 + 0{,}000\,251p + 0{,}00\,000\,0358p^2).$$

C'est la formule à laquelle conduiraient nos expériences

pour la température de $+1°$ environ ; mais il faut remarquer que les limites des expériences de Regnault sont plus restreintes que les nôtres et que le coefficient 0,000251, qui a le plus d'influence aux basses pressions, ne surpasse que bien peu le nombre 0,000248 que nous trouvons à $7°,55$. De plus, Regnault a soin de faire remarquer dans son Mémoire que les résultats qu'il a obtenus pour l'air d'une part avec son grand appareil classique, d'autre part avec l'appareil ayant servi pour le cyanogène, le conduisent à admettre que la loi de compressibilité trouvée avec ce dernier gaz doit être un peu trop rapide.

Réfraction du cyanogène. — Nous avons indiqué comment le manomètre qui nous avait servi à étudier la compressibilité a été employé aussi pour la détermination des pressions dans les mesures optiques. L'introduction dans l'appareil du cyanogène destiné à ces dernières mesures a dû être conduite d'une manière un peu différente de celle que nous avons décrite, et dans des conditions ne présentant pas les mêmes garanties de pureté. Les expériences de réfraction ont été faites d'abord sur un premier cyanogène qui a été reconnu presque absolument exempt d'azote, puis sur un second dans lequel on a reconnu, une fois les mesures terminées, la présence de 1 pour 100 d'azote ; dans ce second cas, on a tenu compte de cette impureté, et les résultats ainsi corrigés ont conduit à des nombres identiques à ceux qu'avait fournis le premier gaz.

Nous avons dressé une série de Tableaux résumant la comparaison de nos expériences de compressibilité et de réfraction à diverses températures ; ils sont disposés comme nous l'avons déjà dit à propos de l'air et de l'acide carbonique.

Tableau E.

Expériences à 0°.

Pression moyenne.	Δp.	Δk.	$\frac{\Delta k}{\Delta p}$.	$\frac{\partial d}{\partial p}$.	$\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p} \times 10^7$.	Différence avec la moyenne générale.	Fraction de frange équival.
85,8	13,54	53,1	3,922	10998	3566	+ 3	+0,04
93,3	25,71	101,6	3,952	11054	3575	+12	+0,34
99,3	26,03	103,0	3,957	11098	3565	+ 2	+0,05
102,4	26,09	103,1	3,952	11122	3553	—10	—0,28
105,4	25,83	102,5	3,968	11145	3568	+ 5	+0,14
119,0	25,60	102,4	4,000	11252	3555	— 8	—0,23
122,4	20,24	81,3	4,017	11279	3561	— 2	—0,04
128,2	25,61	103,5	4,040	11326	3567	+ 4	+0,11
131,4	26,16	105,6	4,037	11353	3556	— 7	—0,21
144,2	24,69	101,1	4,094	11460	3572	+ 9	+0,25
144,7	24,70	100,7	4,077	11465	3556	— 7	—0,20
153,3	24,87	102,4	4,116	11540	3567	+ 4	+0,11
156,7	24,62	102,0	4,143	11570	3581	+18	+0,51
168,9	23,96	99,9	4,168	11680	3569	+ 6	+0,17
169,5	26,13	108,9	4,168	11687	3566	+ 3	+0,09
172,9	22,55	94,3	4,183	11716	3570	+ 7	+0,19
			Moyenne..........		3565		

Expériences à 7°.

102,7	30,95	118,8	3,840	10785	3561	— 2	—0,07
133,1	29,65	115,9	3,908	10996	3554	— 9	—0,27
165,1	34,69	138,7	3,999	11235	3559	— 4	—0,16
196,3	27,67	112,8	4,077	11484	3550	—13	—0,41
			Moyenne..........		3556		

Expériences à 9°,5.

101,5	38,51	146,0	3,791	10663	3555	— 8	—0,32
139,7	38,64	150,8	3,902	10918	3574	+11	+0,46
169,4	22,13	88,0	3,978	11130	3574	+11	+0,27
192,9	25,90	104,0	4,016	11308	3552	—11	—0,32
223,5	36,89	151,6	4,108	11551	3557	— 6	—0,26
250,7	19,15	79,9	4,174	11779	3544	—19	—0,42
			Moyenne..........		3559		

TABLEAU E (suite).

Expériences à 14°.

Pression moyenne.	Δp.	Δk.	$\frac{\Delta k}{\Delta p}$.	$\frac{\partial d}{\partial p}$.	$\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p} \times 10^7$.	Différence avec la moyenne générale.	Fraction de frange équival.
94,3	14,24	52,9	3,716	10421	3566	+ 3	+0,04
115,0	27,08	101,7	3,754	10543	3561	− 2	−0,05
142,2	26,38	100,6	3,813	10712	3560	− 3	−0,08
168,6	26,62	103,0	3,870	10884	3556	− 7	−0,20
194,6	26,72	105,2	3,939	11060	3561	− 2	−0,05
217,8	19,97	79,9	3,999	11224	3563	0	0
240,1	24,65	100,4	4,075	11388	3578	+15	+0,42
264,5	24,58	101,6	4,133	11573	3571	+ 8	+0,22
			Moyenne..........		3566		

Expériences à 17°.

Pression moyenne.	Δp.	Δk.	$\frac{\Delta k}{\Delta p}$.	$\frac{\partial d}{\partial p}$.	$\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p} \times 10^7$.	Différence avec la moyenne générale.	Fraction de frange équival.
98,2	14,78	54,7	3,700	10318	3586	+23	+0,35
102,2	26,71	97,9	3,666	10341	3545	−18	−0,49
103,8	29,63	109,4	3,693	10351	3568	+ 5	+0,15
133,4	29,51	110,8	3,756	10520	3570	+ 7	+0,21
134,0	25,83	96,5	3,737	10523	3551	−12	−0,30
154,2	25,45	96,3	3,784	10645	3555	− 8	−0,21
161,1	26,27	100,3	3,818	10687	3573	+10	+0,28
170,1	26,38	101,4	3,845	10742	3578	+15	+0,42
179,6	25,35	97,8	3,858	10802	3572	+ 9	+0,27
189,9	31,19	121,0	3,879	10868	3577	+14	+0,47
196,6	26,73	103,9	3,888	10911	3563	0	0
203,5	22,16	87,0	3,924	10956	3582	+19	+0,47
218,9	24,59	96,7	3,934	11058	3557	− 6	−0,16
248,2	27,42	109,7	4,001	11259	3554	− 9	−0,28
260,5	26,44	106,8	4,038	11345	3559	− 4	−0,12
275,2	26,63	109,0	4,095	11451	3576	+13	+0,39
297,7	26,74	110,4	4,130	11615	3556	− 7	−0,21
300,7	24,36	101,1	4,151	11638	3567	+ 4	+0,11
			Moyenne..........		3566		

TABLEAU E (suite).

Expériences à 25°.

Pression moyenne.	Δp.	Δk.	$\frac{\Delta k}{\Delta p}$.	$\frac{\partial d}{\partial p}$.	$\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p} \times 10^7$.	Différence avec la moyenne générale.	Fraction de frange équival.
111,5	46,81	167,5	3,578	10066	3553	—10	—0,47
153,6	37,42	137,0	3,660	10282	3559	— 4	—0,15
190,4	36,18	134,9	3,729	10480	3558	— 5	—0,19
229,6	42,25	161,3	3,817	10698	3568	+ 5	+0,22
260,4	19,59	76,1	3,885	10876	3572	+ 9	+0,19
290,0	39,63	156,5	3,950	11053	3574	+11	+0,48
			Moyenne..........		3564		

Expériences à 35°.

104,2	33,18	113,8	3,431	9665	3550	—13	—0,40
121,5	65,92	228,9	3,472	9743	3564	+ 1	+0,06
154,4	44,76	158,2	3,534	9892	3573	+10	+0,44
180,2	51,34	183,5	3,574	10013	3569	+ 6	+0,31
196,2	38,70	138,9	3,589	10089	3557	— 6	—0,23
230,4	69,19	252,3	3,647	10255	3557	— 6	—0,42
236,3	41,63	152,6	3,666	10283	3565	+ 2	+0,08
			Moyenne..........		3562		

Pour les températures 0°, 7°, 9°,5, 14° et 17°, la limite inférieure des pressions est la pression atmosphérique, et la limite supérieure est la tension maxima de la vapeur de cyanogène liquide; les expériences ont été arrêtées par la liquéfaction du gaz. Pour les expériences faites à 25° et 35°, la limite inférieure est à peu près la même; quant à la limite supérieure, elle a été fixée par les dimensions du tube manométrique.

Les variations de $\frac{\Delta k}{\Delta p}$ sont de deux sortes : ce rapport augmente avec la pression bien plus rapidement que dans le cas de l'air ou de l'acide carbonique; mais, d'autre part, il décroît quand la température s'élève, pour une même

pression moyenne. Ainsi, la valeur de ce rapport, qui, à la température de 7°, passe, sous les pressions moyennes comprises entre 1^m et 2^m de mercure, de 3,840 à 4,077, ne varie plus, pour les mêmes pressions extrêmes, à la température de 35° que de 3,431 à 3,589. Les variations de $\frac{\partial d}{\partial p}$ sont de même nature et paraissent tout à fait proportionnelles à celles de $\frac{\Delta k}{\Delta p}$, puisque le rapport de ces deux dérivées reste à peu près constant.

La moyenne générale de toutes les valeurs du quotient $\frac{\Delta k}{\Delta p} : \frac{\partial d}{\partial p}$ est 3563 et les moyennes particulières de chacune des séries d'expériences sont les suivantes :

Températures.	Moyennes particulières.	Écarts avec la moyenne générale.
0°	3565	+ 2
7	3556	— 7
9,5	3559	— 4
14	3566	+ 3
17	3566	+ 3
25	3564	+ 1
35	3562	— 1

Les écarts, tantôt positifs, tantôt négatifs, sont irrégulièrement distribués et, en particulier, le plus grand d'entre eux correspond à une série où il n'a été fait que quatre expériences.

La septième et la huitième colonne montrent, d'ailleurs, les écarts de chaque expérience avec la moyenne générale, et l'on voit qu'en faisant porter toutes les erreurs de lecture sur le nombre de franges observé, la correction nécessaire pour obtenir constamment la valeur moyenne 3563 n'atteint que rarement une demi-frange; ces écarts sont notablement plus forts que dans le cas de l'acide carbonique ou de l'air; mais il importe de remarquer que les varia-

tions de pression ont ici une influence beaucoup plus considérable, et qu'une partie de l'erreur doit être reportée sur la lecture des pressions.

Conclusions.

En résumé, nos expériences sur l'air à 21° et de 0^{atm} à 20^{atm}, sur l'acide carbonique à 21° et de 0^{atm} à 19^{atm}, et sur le cyanogène de 0° à 35° et de 1^{atm} à 4^{atm}, ne mettent en évidence aucune variation de la quantité $\frac{n-1}{d}$ avec la pression ; elles vérifient donc la loi empirique

$$\frac{n-1}{d} = \text{const.}$$

D'ailleurs, les différences entre les nombres auxquels conduit cette loi et les résultats numériques que donnent les autres formules, telles que $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \text{const.}$, qu'on a proposé de lui substituer, restent encore d'un ordre de grandeur inférieur à celui des erreurs que l'on peut commettre dans la mesure des indices par la méthode que nous avons employée ; et cependant, dans nos expériences, les écarts entre les résultats observés et les nombres calculés par la formule $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ sont bien inférieurs à ceux qui avaient été jusqu'à présent constatés.

Nos expériences sur le cyanogène montrent que la loi précédente permet de comparer, non seulement les réfractions d'un gaz sous deux pressions différentes, mais encore les réfractions à deux températures différentes ; les coefficients de température qui doivent intervenir dans le calcul des indices des gaz ne sont donc autres que les coefficients de dilatation.

Nous avons enfin cherché à déduire de nos expériences les valeurs de l'indice normal de l'air, de l'acide carbonique et du cyanogène.

Nos expériences sur l'*air atmosphérique* conduisent à la relation

$$k = 1,221 p (1 + 0,0000065 p),$$

et l'on a aussi

$$(n - 1) e = k \lambda.$$

Nous avons trouvé pour e, c'est-à-dire pour la distance des deux glaces placées aux extrémités de notre tube d'observation, la longueur

$$20^{cm}, 17,$$

et nous avons adopté pour λ la valeur

$$0^{cm}, 00005888.$$

En remplaçant alors p par 76 dans la première formule, nous avons calculé l'indice à 21° et sous la pression 76, ce qui nous a donné le nombre

$$1,0002710,$$

d'où l'on peut déduire l'indice à 0°, et sous la même pression, en appliquant, entre 21° et 0°, la loi $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$; on trouve

$$n_0 = 1,0002919\ (^1),$$

résultat peu éloigné du nombre 1,0002927 trouvé par M. Mascart, et presque identique au nombre 1,0002921 obtenu par M. Benoît.

Nos expériences sur l'*acide carbonique* sont résumées dans la formule

$$k = 1,860 p (1 + 0,000074 p + 0,0000000000055 p^3).$$

---

(1) Dans les *Comptes rendus* du 21 juin 1886, nous avons indiqué l'indice 1,0002927 comme résultant de nos expériences : c'est le nombre que l'on déduit de l'indice à 21° en se servant, non du coefficient de dilatation, comme nous l'avons fait en dernier lieu, mais du coefficient de température 0,00382 indiqué par M. Mascart.

Un calcul semblable permet d'en déduire l'indice de réfraction à 21° et sous la pression 76, ce qui donne

$$1,0004150,$$

puis l'indice à 0° sous la même pression, ce qui donne, avec 0,003715 comme coefficient de dilatation de l'acide carbonique de 0° à 20°,

$$n_0 = 1,0004474.$$

Cette valeur est notablement plus faible que celle de M. Mascart (1,000454) et se rapproche de celle de Dulong (1,000449); il est à remarquer, d'ailleurs, que, pour tous les gaz, sauf précisément pour l'acide carbonique et pour le protoxyde d'azote, M. Mascart a trouvé des indices inférieurs à ceux de Dulong.

Enfin, nos expériences à 0° sur le *cyanogène* donnent

$$k = 3,563 \times 1,0462 p (1 + 0,000252 p + 0,000000365 p^2),$$

d'où l'on déduit pour l'indice normal

$$n_0 = 1,0008446.$$

Ce résultat est plus fort que l'indice trouvé par Dulong, 1,000834, ce qui pourrait s'expliquer par les difficultés que présente la préparation du cyanogène pur; mais il surpasse encore davantage le résultat 1,0008216 de M. Mascart, qui a pourtant tenu compte, dans le calcul de cet indice, de l'impureté du gaz. Cette divergence peut toutefois s'expliquer : avant d'avoir étudié la compressibilité du cyanogène, nous avions cru devoir résumer nos expériences de réfraction en représentant par une formule à deux termes, comme l'avaient fait nos devanciers, la relation qui lie l'indice à la pression, et nos expériences à 0°, ainsi interprétées, donnent pour l'indice normal la valeur 1,000825 que nous avons publiée dans les *Comptes rendus* du 5 juillet 1886. M. Mascart, ayant, lui aussi, résumé ses expériences par des formules à deux termes,

a, sans doute, conduit les calculs d'une manière analogue, et trouvé ainsi la valeur presque identique 1,0008216. Mais une comparaison minutieuse de la réfraction et de la compressibilité nous a conduits à regarder comme sensiblement identiques les lois de variation du poids spécifique et de l'excès de réfraction; or la première ne peut être représentée convenablement que par une formule à trois termes qui, par extrapolation entre les pressions 76 et 0, donne nécessairement des résultats plus forts que ceux qu'on calculerait avec une formule à deux termes. Aussi, accordons-nous plus de confiance au résultat 1,0008446 que nous obtenons en dernier lieu, sans toutefois répondre, pour cet indice ni pour les deux autres, de l'exactitude de la dernière décimale.

Qu'il nous soit permis, en terminant, d'exprimer toute notre gratitude à M. Violle qui a bien voulu, pour l'exécution de ce travail, mettre à notre disposition les ressources du laboratoire de Physique de l'École Normale supérieure.

SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES DISSOLUTIONS SALINES OU ACIDES DE CONCENTRATION MOYENNE;

PAR M. E. BOUTY.

Les phénomènes de l'électrolyse, si intimement liés à la constitution moléculaire des corps, peuvent être examinés sous deux points de vue très différents : le premier, et le plus communément adopté jusqu'ici, consiste à étudier les produits qui apparaissent aux électrodes; le second, dont je voudrais démontrer toute la puissance, considère l'électrolyse au sein même de la masse liquide qui transmet le courant, et s'appuie exclusivement sur des mesures de résistances.

Le premier résultat des études que j'ai entreprises dans ce but a été l'énoncé d'une loi nouvelle relative à la conductibilité des dissolutions salines très étendues (¹). Par son importance philosophique, aussi bien que par les discussions qu'elle a soulevées à l'étranger, cette loi méritait d'être à nouveau l'objet d'une étude approfondie. Une multitude de questions de fait ou de méthode s'y rattachent intimement, et appelaient aussi des recherches complémentaires. Ce travail a pour objet de combler, dans la mesure du possible, les lacunes que je viens de signaler.

Dès 1878, M. R. Lenz (²), dans un Mémoire dont je n'avais pas eu connaissance, étudiait la conductibilité électrique des sels alcalins en dissolution très étendue. Il était amené à conclure que l'influence de l'anion s'efface peu à peu à mesure que la dilution augmente, et que celle du cation subsiste seule. Ainsi tous les sels de potasse auraient, en dissolution très étendue, la même conductibilité moléculaire; mais les sels de soude auraient une conductibilité différente.

En 1884, MM. Arrhenius (³) et Ostwald (⁴) étaient aussi conduits, indépendamment de mes recherches, à étudier la conductibilité des sels ou des acides à un état de dilution extrême. La publication de leurs Mémoires coïncide à peu près avec celle de mes dernières Notes à l'Institut.

Plus récemment, M. Arrhenius (⁵) a publié un curieux Mémoire sur la conductibilité des mélanges de dissolutions acides; ce dernier travail, qui se relie directement à quel-

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. III, p. 433; 1884.

(²) R. Lenz, *Mém. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, t. XVII; 1878.

(³) Arrhenius, *Bihang Svenska Vet. Akad. Handl.*, t. VIII; 1884.

(⁴) Ostwald, *Journal für prakt. Chemie*, t. XXX; 1884.

(⁵) Arrhenius, *Wied. Ann.* XXX, p. 51, 1887; *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VI, p. 433. Sur tous les travaux relatifs à la conductibilité des dissolutions salines et aux questions connexes, on consultera avec fruit les *Reports of the Committee appointed for the purpose of considering the subject of electrolysis in its physical and chemical bearings* publiés par les soins de M. O. Lodge, de la Société royale de Londres.



ques-unes des questions qui vont être l'objet de notre étude.

M. Vicentini ([1]), voulant essayer d'étendre aux solutions alcooliques la loi d'équivalents que je venais de proposer et n'y ayant pas réussi, a consacré deux Mémoires à l'étude des dissolutions aqueuses très étendues.

Enfin M. F. Kohlrausch a publié un important Mémoire que j'ai analysé ailleurs ([2]) et dont la discussion se mêlera intimement à celle de mes nouvelles expériences ([3]).

Tous ces travaux ont été réalisés exclusivement par la méthode des courants alternatifs. Il était avant tout indispensable de savoir si les résultats ainsi obtenus sont ou non comparables à ceux que donne la méthode électrométrique que j'ai moi-même employée. Tel a été l'objet d'une étude que nous avons entreprise, M. Foussereau et moi ([4]), et dont la principale conséquence est que cette méthode, parfaitement légitime tant qu'on n'opère qu'avec de faibles résistances et des dissolutions concentrées, peut conduire à des résultats tout à fait inexacts dans le cas où le circuit contient des résistances métalliques considérables; elle peut devenir presque absolument illusoire pour les dissolutions extrêmement étendues.

Mais il ne suffisait pas d'avoir montré l'insuffisance de la méthode, il était encore indispensable de discuter en eux-mêmes les résultats de mesures, obtenues par des expérimentateurs habiles, et les conséquences qu'on est légitimement en droit d'en tirer. Pour comparer de plus près les résultats de M. Kohlrausch aux miens et pour étendre mes recherches aux solutions de concentration moyenne,

---

([1]) Vicentini, *Atti Venet.*, [2], t. II, 1884; *Atti Torino*, t. XX; 1885.

([2]) F Kohlrausch, *Ann. der Physik und Chemie*, t. XXVI, p. 161, 1885; *Journal de Physique*, 2e série, t. V, p. 427.

([3]) Signalons encore quelques travaux moins importants de M. Helm, *Sur la conductibilité des dissolutions sursaturées* (*Wied. Ann.*, t. XXVII, p. 643) et de M. Klein, *Sur la conductibilité des sels doubles* (*Wied. Ann.*, t. XXVII, p. 151), analysés dans le *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 553.

([4]) Bouty et Foussereau, *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 419; 1885.

je devais d'abord faire une étude spéciale de la conductibilité du chlorure de potassium que j'ai toujours adoptée pour terme de comparaison.

Je devais, en second lieu, rechercher si la loi d'équivalents que j'ai énoncée est seulement une loi approchée (comme, par exemple, la loi de Dulong et Petit relative aux capacités calorifiques des corps solides), ou si elle doit être considérée comme une loi limite rigoureuse (analogue à la loi de Mariotte pour la compressibilité des gaz). Cette étude devait s'appuyer sur la mesure des conductibilités des dissolutions salines de concentration moyenne, dont il fallait tâcher de découvrir la loi. Elle avait pour complément nécessaire une étude parallèle de la conductibilité des sels anomaux et des acides dans les mêmes conditions.

Enfin la nécessité de discuter les résultats d'expériences relatives à des dilutions excessives, où les impuretés de l'eau distillée ont pu jouer un rôle prépondérant, m'a conduit à l'étude de la conductibilité des mélanges salins en général. Ce dernier travail a eu pour conséquence l'application de la mesure des conductibilités à l'étude des équilibres chimiques dans les dissolutions, qui fera l'objet d'un Mémoire séparé.

Le Mémoire actuel se divisera en quatre Parties relatives 1° au chlorure de potassium; 2° à la loi de la conductibilité des dissolutions de concentration moyenne pour les sels normaux et à la confirmation de la loi d'équivalents antérieurement énoncée; 3° à la conductibilité des dissolutions de sels anomaux ou d'acides de concentration moyenne; 4° à l'étude des mélanges sans action chimique.

CHAPITRE I.

SUR LA CONDUCTIBILITÉ DU CHLORURE DE POTASSIUM DISSOUS.

La méthode électrométrique, comme la plupart des méthodes de mesure, comporte une erreur relative d'autant

moindre que les quantités à comparer ont un rapport plus voisin de l'unité. C'est pourquoi, dans mes recherches de 1884, j'ai toujours comparé la conductibilité des dissolutions salines à la conductibilité des dissolutions du chlorure de potassium contenant le même poids de sel dissous, afin de n'avoir jamais affaire qu'à des résistances du même ordre de grandeur. Ces recherches m'ayant conduit à reconnaître que la conductibilité moléculaire de tous les sels normaux est la même en dissolution très étendue, il y avait intérêt à ne comparer désormais entre elles que des dissolutions de même concentration moléculaire ; c'est pourquoi, renonçant dans mon travail actuel aux liqueurs d'une concentration en poids égale, j'ai eu recours à des dissolutions contenant un même nombre m d'équivalents de sel en grammes par litre de la dissolution.

J'ai d'abord déterminé en valeur absolue la résistance spécifique d'une dissolution normale de chlorure de potassium, contenant $74^{gr},59$ de sel ($1^{éq}$, $m = 1$) par litre. Ensuite, et par une double série de mesures relatives, j'ai comparé cette résistance à celles d'autres dissolutions contenant de $3^{éq}$ à $0^{éq},001$ de sel par litre, et à des températures comprises entre 0° et 30°.

Mesure absolue. — Un tube capillaire enroulé en spirale et terminé par deux larges entonnoirs est successivement rempli de mercure pur à zéro et de la dissolution normale de chlorure de potassium. On mesure la résistance du mercure par la méthode du pont de Wheatstone, à l'aide d'un galvanomètre de Thomson à double bobine d'une extrême sensibilité, et d'une boîte à pont de M. Carpentier dans laquelle on introduit entre les branches fixes un rapport égal à 100. De très gros fils de cuivre plongent dans les entonnoirs, et les communications sont attachées de telle sorte que la résistance du mercure forme *seule* la quatrième branche du pont ; sa valeur à 0° est voisine de $1^{ohm},2$. On mesure ensuite la résistance du chlorure de potassium,

par la méthode électrométrique, à une série de températures comprises entre 0° et 30°, et en prenant comme terme de comparaison des résistances métalliques étalonnées en ohms légaux. Les résistances liquides ainsi mesurées sont comprises entre 200000^{ohms} et 100000^{ohms}. De l'ensemble des mesures on déduit : 1° le rapport R_0 des résistances de deux colonnes égales de la dissolution normale de chlorure de potassium et de mercure à 0° ; 2° le coefficient moyen de variation de la résistance de la dissolution normale avec la température. Posant

$$R_t = \frac{R_0}{1 + \alpha t},$$

on trouve ainsi $\alpha = 0,0291$ et $R_0 = 1,634.10^5$. Il en résulte que la résistance spécifique C.G.S. de la dissolution normale, évaluée en ohms légaux, est de

$$15^{\text{ohms}},415.$$

Eu égard à l'extrême inégalité des grandeurs à comparer, cette valeur peut être erronée de $\frac{1}{100}$ au plus, par excès ou par défaut.

Mesures relatives. Étude de la méthode de Paalzow. — Les mesures relatives ont toutes été exécutées par la méthode électrométrique. Mais auparavant j'ai voulu me rendre compte du degré d'exactitude dont les autres méthodes sont susceptibles ; je n'avais pas à revenir sur la méthode des courants alternatifs : il restait la méthode de Paalzow, consistant à éliminer la polarisation des électrodes par l'emploi d'électrodes de zinc plongeant dans une solution concentrée de sulfate de zinc.

Pour étudier cette méthode, j'ai intercalé la résistance à mesurer entre deux vases poreux pleins du même liquide et placés dans de grands bocaux contenant du sulfate de zinc. Ceux-ci communiquaient par des siphons avec d'autres vases contenant les électrodes de zinc amalgamé, plongées aussi dans le sulfate de zinc. Une première me-

sure, à l'aide d'un pont de Wheatstone à branches inégales, donnait la résistance totale du système ainsi formé; on excluait la résistance liquide capillaire en réunissant les vases poreux par un très gros siphon, le plus court possible, et l'on procédait à une seconde mesure. La résistance capillaire s'obtenait par différence.

J'ai pu me convaincre, en effectuant des mesures comparatives par cette méthode et par la méthode électrométrique, que la polarisation est complètement éliminée quand on s'astreint à conserver à la branche du circuit contenant l'électrolyte une résistance minimum d'une dizaine de mille ohms. La méthode de Paalzow offre alors, par rapport à la méthode électrométrique, l'avantage d'une plus grande rapidité dans les mesures; mais on est vite arrêté par le défaut de sensibilité des galvanomètres. Quand la résistance principale atteint un mégohm, il me paraît impossible de répondre des résultats à $\frac{1}{10}$ près, tandis que les mesures électrométriques comportent au plus une erreur de $\frac{1}{200}$ pour des résistances 10 ou 100 fois plus fortes.

Pour les mesures définitives, j'ai donc eu recours exclusivement à la méthode électrométrique. La principale difficulté consiste dans l'évaluation exacte des températures; une variation de 0°,1 entraînant en général une variation de la résistance de 0,003, la plus légère erreur thermométrique altère notablement les résultats. Il est donc indispensable de maintenir les tubes capillaires contenant les résistances liquides dans des bains d'assez grand volume pour que la variation de température, pendant la durée d'une mesure, puisse être négligée, et d'employer des thermomètres donnant le dixième de degré.

Résultats. — Entre 0° et 30° la résistance des dissolutions de chlorure de potassium s'exprime, avec une exactitude suffisante, par la formule

$$R_t = \frac{R_0}{1 + \alpha t}. \tag{1}$$

Le Tableau suivant donne les valeurs absolues de la résistance spécifique R_0 et les valeurs relatives de la résistance moléculaire

$$P_0 = \frac{m R_0}{15,415}, \tag{2}$$

rapportée à celle de la dissolution normale, ainsi que les valeurs de α :

Nombre m d'équivalents.	R_0.	P_0.	α.
3,0	5,172	1,007	0,0230
2,0	7,785	1,010	0,0259
1,0	15,415	1,000	0,0291
0,5	30,49	0,989	0,0302
0,2	72,23	0,937	0,0326
0,1	141,0	0,915	0,0327
0,01	1325,0	0,860	0,0333
0,001	12697,0	0,824	0,0333

On remarquera que, entre $3^{éq}$ et $0^{éq},5$, la conductibilité moléculaire à 0°, P_0 varie à peine du $\frac{1}{100}$ de sa valeur, tandis que α croît rapidement. Au contraire, dans les dissolutions étendues, α demeure très sensiblement constant et la conductibilité moléculaire décroît d'une manière assez marquée. Pour des valeurs de $m < 0,5$, on a très sensiblement

$$P_0 = 0,8\left(1 + 0,2976\, m^{\frac{1}{3}}\right), \tag{3}$$

m.	P_0 observé.	P_0 calculé.	Différence.
0,5	0,989	0,989	0,000
0,2	0,937	0,939	+0,002
0,1	0,915	0,910	−0,005
0,01	0,860	0,851	−0,009
0,001	0,824	0,824	0,000

et, par conséquent, on peut admettre que la limite vers laquelle tend P_0 est égale à 0,8 ; c'est-à-dire que la résis-

tance moléculaire du chlorure de potassium indéfiniment dilué est réduite aux $\frac{4}{5}$ de celle de la liqueur normale.

Si l'on veut calculer la résistance spécifique d'une dissolution quelconque de chlorure de potassium, il faut encore connaître la loi de variation de α. On peut admettre, pour toutes les dilutions étudiées, la formule

$$(4) \qquad \alpha = 0,00333\left(1 - 0,452\, m^{\frac{3}{4}}\right).$$

m.	α observé.	α calculé.	Différence.
3,0	0,0230	0,0230	0,0000
2,0	0,0259	0,0257	−0,0002
1,0	0,0291	0,0288	−0,0003
0,5	0,0302	0,0306	+0,0004
0,2	0,0326	0,0319	−0,0007
0,1	0,0327	0,0325	−0,0002
0,01	0,0333	0,0332	−0,0001.
0,001	0,0333	0,0333	0,0000

Pour les valeurs de $m > 1$, on pourra admettre que P_0 est très sensiblement égal à 1, et calculer α par la formule (3); pour les valeurs de $m < 0,5$, on appliquera les formules (2) et (3). Les résistances ainsi calculées seront exactes à environ 0,01 près de leur valeur.

Pour des valeurs de $m < 0,1$, on peut, sans erreur sensible, admettre que le coefficient α ne diffère pas de sa limite 0,0333.

La résistance spécifique R_t d'une dissolution quelconque de chlorure de potassium correspondant à $m < 0,1$ a donc pour valeur

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} R_t &= \frac{R_0}{1 + 0,0333\, t} = \frac{1}{m}\, 15,415 \times 0,8\, \frac{1 + 0,2976\, m^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,0333\, t} \\ &= 12,332\, \frac{1}{m}\, \frac{1 + 0,2976\, m^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,0333\, t}. \end{aligned} \right.$$

Nous aurons à faire, par la suite, un fréquent usage de cette formule.

Dans son dernier Mémoire, M. F. Kohlrausch donne les conductibilités d'un certain nombre de dissolutions de chlorure de potassium à 18°, rapportées à la conductibilité du mercure à 0° prise pour unité. Il trouve ainsi que la dissolution normale de chlorure de potassium possède une conductibilité moléculaire égale à $9,19.10^{-6}$. Mes expériences donnent $9,32.10^{-6}$; le nombre de M. Kohlrausch est plus faible d'environ $\frac{1}{70}$, ce qui n'a rien de surprenant, puisque les deux mesures fondamentales, d'où l'on déduit les nombres à comparer, ont été faites à des températures différentes et par des méthodes absolument distinctes.

Le Tableau suivant donne le rapport à 18° des résistances des diverses solutions de chlorure de potassium à la dissolution normale, calculées : 1° d'après les formules (2) et (3); 2° d'après M. Kohlrausch.

m.	Bouty.	Kohlrausch.	Différence.
3,0	1,0814	1,1112	+0,0298
1,0	1,0000	1,0000	0,0000
0,5	0,9684	0,9593	−0,0091
0,1	0,8718	0,8777	+0,0059
0,01	0,8088	0,8012	−0,0076
0,001	0,7823	0,7704	−0,0119
∞..........	0,7587	0,7558	−0,0029

Sauf pour $m = 3$, l'accord des deux séries a lieu en général à moins de $\frac{1}{100}$ près, c'est-à-dire que la différence peut être attribuée entièrement aux erreurs thermométriques. La méthode des courants alternatifs a donc conduit M. Kohlrausch à des résultats très sensiblement exacts.

CHAPITRE II.

LOI DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES SOLUTIONS SALINES DE CONCENTRATION MOYENNE.

Nous savons qu'entre 0° et 20° la résistance d'une solution saline étendue est exactement représentée par la

formule binôme

(6) $$r_t = \frac{r_0}{1 + \alpha t}.$$

Le coefficient α, à partir d'une certaine dilution, souvent assez médiocre, ne diffère pas sensiblement de la valeur limite 0,0333 qui convient aux liqueurs les plus étendues. Les dissolutions qui remplissent cette condition seront désignées sous le nom de *dissolutions de concentration moyenne.*

Je suppose la condition réalisée pour un certain sel, le sulfate de zinc par exemple, et je mesure le rapport $K_0 = \frac{r_0}{R_0}$ de sa résistance moléculaire à 0° à celle du chlorure de potassium à 0° et de même concentration atomique, c'est-à-dire contenant le même nombre m d'équivalents de sel par litre de la dissolution. L'avantage de cette comparaison est de pouvoir s'effectuer directement et avec une faible erreur relative, puisque les deux résistances à comparer sont du même ordre de grandeur. Le rapport K_0, en général plus grand que 1, tend vers la limite 1, à mesure que m tend vers zéro. C'est la loi d'équivalents que j'ai énoncée antérieurement [1].

Posons

(7) $$K_0 = 1 + f(m),$$

et proposons-nous de déterminer la fonction $f(m)$. Les mesures relatives à un sel particulier, par exemple le sulfate de zinc, montrent que, si l'on fait varier m suivant les termes d'une progression géométrique, $f(m)$ varie suivant une autre progression géométrique. On a donc

$$f(m) = A m^c.$$

En essayant de déterminer A et c pour divers sels neu-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 444; *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 330.

tres normaux, on reconnaît bien vite que, tandis que A varie largement d'un sel à un autre, on peut considérer c comme très sensiblement constant et égal à $\frac{1}{3}$. Les Tableaux suivants, relatifs à des sels pour lesquels K_0 varie dans des limites très larges, montreront la concordance du calcul ainsi effectué et de l'observation.

Sulfate de zinc : A = 2,959.

	K_0		
m.	observé.	calculé.	Différence.
0,5	3,335	3,348	+0,013
0,2	2,850	2,732	−0,118
0,1	2,420	2,375	−0,045
0,05	2,159	2,091	−0,068
0,02	1,815	1,805	−0,010
0,01	1,639	1,639	0,000
0,005	1,485	1,507	+0,022
0,002	1,283	1,374	+0,091
0,001	1,269	1,297	+0,030
0,00025	1,158	1,187	+0,029

Pour le sulfate de zinc, α ne diffère déjà plus d'une manière sensible de la limite 0,0333, à partir de $m = 0,5$.

Nitrate de plomb : A = 1,116.

	K_0			
m.	observé.	calculé.	Différence.	α.
0,5	1,886	1,886	0,000	0,0389
0,25	1,755	1,703	−0,052	»
0,125	1,559	1,558	−0,001	0,0372
0,1	1,525	1,518	−0,007	»
0,05	1,424	1,411	−0,013	»
0,02	1,266	1,303	+0,037	0,0353
0,01	1,141	1,240	+0,099	0,0342
0,005	1,185	1,191	+0,006	»
0,002	1,096	1,141	+0,045	»
0,001	1,096	1,112	+0,016	»
0,00025	1,049	1,069	+0,020	»

Pour le nitrate de plomb, ce n'est qu'au-dessous de $m = 0{,}01$ qu'on peut admettre que α prend sensiblement sa valeur limite 0,0333.

Il ressort clairement des deux Tableaux précédents :

1° Que la limite du rapport K_0 ne peut différer de l'unité d'une quantité appréciable : pour les sels étudiés *la loi d'équivalents est donc une loi limite rigoureusement exacte ;*

2° Que, pour les mêmes sels et des valeurs de $m < 0{,}5$, on a

$$K_0 = 1 + A m^{\frac{1}{3}}. \tag{8}$$

J'ai trouvé pour A les valeurs suivantes :

Sels.	A.
Sulfate de zinc	2,959
Nitrate de plomb	1,116
Sulfate de potasse	0,359
Nitrate de potasse	0,240

On remarquera que la distance moyenne l de deux molécules salines est en raison inverse de la racine cubique du nombre des molécules et, par conséquent, en raison inverse de $m^{\frac{1}{3}}$. On peut donc écrire la formule (8)

$$K_0 = 1 + \frac{A'}{l}. \tag{8 bis}$$

L'écart d'un même sel, par rapport à la loi des équivalents, varie en raison inverse de la distance moyenne de ses molécules.

Nous avons désigné par P_0 la résistance moléculaire du chlorure de potassium. Soit ρ_0 celle d'un sel normal ; on a par définition

$$(9)\quad \left\{ \begin{aligned} \rho_0 &= K_0 P_0 = 0{,}8\left(1 + 0{,}2976\, m^{\frac{1}{3}}\right)\left(1 + A\, m^{\frac{1}{3}}\right) \\ &= 0{,}8\left[1 + (A + 0{,}2976)\, m^{\frac{1}{3}} + 0{,}2976\, A\, m^{\frac{2}{3}}\right], \end{aligned} \right.$$

en prenant pour unité la résistance de la dissolution normale de chlorure de potassium.

Il est vraisemblable, d'après la forme de la relation (9), que la résistance spécifique d'une dissolution saline à 0° peut être développée en série suivant les puissances de $m^{\frac{1}{3}}$. On aurait donc

$$(10) \qquad \rho_0 = 0,8 + bm^{\frac{1}{3}} + cm^{\frac{2}{3}} + \ldots,$$

$$(10\ bis) \qquad \rho_0 = 0,8 + \frac{b'}{l} + \frac{c'}{l^2} + \ldots.$$

Mon but ayant été surtout d'établir l'exactitude de la loi d'équivalents comme loi limite, je n'ai effectué qu'un trop petit nombre de mesures sur les dissolutions concentrées pour essayer de calculer les coefficients de la formule (10) avec trois ou quatre termes. Mais il est évident qu'on peut la réduire à un nombre de termes d'autant plus petit que l est plus grand, c'est-à-dire m plus petit. Pour le chlorure de potassium et $m < 0,5$, deux termes suffisent; il en faut un plus grand nombre pour d'autres sels, mais on peut toujours pratiquement atteindre une dilution ponr laquelle deux termes sont suffisants. On est conduit à l'énoncé suivant :

L'excès de la résistance moléculaire d'un sel dilué sur sa valeur limite est à peu près en raison inverse de la distance moyenne de ses molécules.

Cette dernière observation a été publiée, pour la première fois, par M. F. Kohlrausch [1], dans son Mémoire sur les dissolutions très étendues.

Pour des valeurs de $m < 0,1$, le dernier terme de la formule (9) est en général négligeable, et, comme le coefficient α a, pour tous les sels normaux, la même valeur $\alpha = 0,0333$,

(1) KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.*, t. XXVI, p. 201.

on a pour l'expression générale de la résistance spécifique

$$(11)\quad \begin{cases} r_t = \dfrac{r_0}{1+0,0333\,t} = 12,332\,\dfrac{1}{m}\,\dfrac{1+(A+0,2976)\,m^{\frac{1}{3}}}{1+0,0333\,t} \\ = 12,332\,\dfrac{1}{m}\,\dfrac{1+A'm^{\frac{1}{3}}}{1+0,0333\,t}. \end{cases}$$

Les valeurs de $A' = A + 0,2976$ sont les suivantes :

Sels.	A'.
Chlorure de potassium	0,2976
Nitrate de potasse	0,5376
Sulfate de potasse	0,6566
Nitrate de plomb	1,414
Sulfate de zinc	3,257

Toutes choses égales d'ailleurs, on remarque que A' est plus grand pour les sels dont les dissolutions ont la plus grande densité. Considérons, par exemple, les trois sels de potasse étudiés. Leurs dissolutions normales ($m = 1$), prises à la température de 0°, ont des densités D croissantes avec l'équivalent, c'est-à-dire du chlorure au sulfate; A' est aussi croissant du chlorure au sulfate.

La relation

$$(12)\qquad \frac{(D-1)^2}{A'} = \text{const.}$$

est très sensiblement vérifiée par ces trois sels

Sels.	A'.	D.	$\frac{(D-1)^2}{A'}$
Chlorure de potassium	0,2976	1,0477	0,007646
Nitrate de potasse	0,5376	1,0641	0,007643
Sulfate de potasse	0,6566	1,0708	0,007634

Si l'on remarque que les trois sels considérés sont normaux, même en dissolution assez concentrée, on sera porté à voir dans cette observation autre chose qu'une coïncidence fortuite. Puisque la loi des conductibilités moléculaires est liée à l'identité de propriétés physiques que présentent toutes les dissolutions à un état de dilution

extrême, il n'est pas surprenant que, pour des dissolutions plus concentrées, les écarts que l'on constate soient fonctions de D — 1; car cet excès, tant qu'il est petit, peut servir de mesure à la variation de propriétés physiques des dissolutions (1).

Les nombres fournis par M. F. Kohlrausch pour la conductibilité des dissolutions de sulfate de zinc se prêtent à une comparaison avec les miens. En ramenant ses observations à 0° au moyen des coefficients α déduits de mes propres expériences, on obtient la valeur de K_0. Le Tableau suivant présente ces valeurs en regard des valeurs calculées par la formule (6) :

	K_0.		
m.	Kohlrausch.	Bouty.	Différence.
0,1	2,230	2,375	—0,145
0,05	2,043	2,091	—0,048
0,01	1,605	1,639	—0,034
0,02	1,345	1,374	—0,029
0,001	1,265	1,297	—0,032

(1) En ce qui concerne le nitrate de plomb, dont la dissolution normale a pour densité 1,1414, on trouve

$$\frac{(D-1)^2}{A'} = 0,01414.$$

La valeur de A', déjà très grande, est près de deux fois plus faible que ne l'exigerait la loi observée pour les sels de potasse; cela tient sans doute à ce que cette loi n'est exacte que pour des valeurs de D — 1 notablement plus petites que 0,1414; peut-être même que le quotient $\frac{(D-1)^2}{A'}$ est susceptible de changer de valeur d'un métal à un autre. Des recherches ultérieures pourraient seules élucider ce dernier point.

Pour le sulfate de zinc, on a D = 1,0831 et, par suite,

$$\frac{(D-1)^2}{A'} = 0,002120.$$

La valeur observée de A' est très supérieure à celle qu'exigerait la loi. Mais il y a lieu de remarquer que les dissolutions de sulfate de zinc, normales à la limite, sont fortement anomales pour des concentrations moyennes. On ne peut donc ranger ce sel dans la même catégorie que les sels de potasse. Des causes, sur lesquelles nous reviendrons par la suite, peuvent être invoquées pour expliquer l'excès observé de A'.

L'accord, assez défectueux pour les plus grandes concentrations, ce qui peut tenir en partie à l'écart des températures auxquelles ont été réalisées les mesures de M. Kohlrausch et les miennes, se rétablit pour les grandes dilutions. Mais M. Kohlrausch, ayant poussé ses expériences jusqu'à $m = 0{,}00001$, trouve pour les valeurs de K_{18} (égal à K_0 pour ces dilutions extrêmes) $K_{18} = 1{,}147$ au lieu de 1,063 que donnerait la formule (6). Or non seulement mes nombres, mais encore ceux de M. Kohlrausch, considérés pour des valeurs de $m > 0{,}001$, convergent vers la limite 1. Ce n'est que pour des dilutions beaucoup plus grandes, et que je n'ai jamais employées moi-même, que le désaccord apparaît. Le même désaccord se manifeste, dans les mêmes conditions, pour divers autres sels.

Il est impossible de ne pas attribuer ce désaccord à des phénomènes secondaires. On peut invoquer :

1° L'insuffisance probable de la méthode des courants alternatifs pour les dilutions extrêmes;

2° L'incertitude de la correction relative à l'eau distillée, quand celle-ci possède une conductibilité appréciable par rapport à celle du sel dissous;

3° Les réactions exercées sur le sel dissous par les impuretés apportées par l'eau distillée. Ces matières existent dans les dissolutions extrêmement étendues en proportion relative d'autant plus considérable que la dilution est plus grande.

C'est précisément pour être à l'abri des deux dernières causes d'erreur que j'avais volontairement exclu de mon premier travail les dissolutions contenant moins de $0^{gr},25$ de sel par litre et que je ne suis pas descendu dans celui-ci à des valeurs de $m < 0{,}001$ ou au plus 0,00025. J'ajouterai que c'est principalement en vue d'apprécier l'importance de ces causes d'erreur que j'ai entrepris l'étude qui forme la dernière partie de ce travail.

CHAPITRE III.

CONDUCTIBILITÉ DES SELS ANORMAUX ET DES ACIDES DE CONCENTRATION MOYENNE.

En principe, la distinction des électrolytes en sels *normaux* et *anomaux* doit reposer *uniquement* sur l'observation du phénomène du transport des ions. Si, à mesure que la dilution augmente, la perte de sel aux deux pôles s'approche de devenir égale, et si elle devient égale à la limite, le sel est normal; dans le cas contraire, il est anomal.

J'ai établi dans la mesure du possible, eu égard aux renseignements très incomplets que nous possédons sur le transport des ions dans les liqueurs très diluées, que la loi des conductibilités moléculaires s'applique aux sels normaux, tandis qu'elle est plus ou moins inexacte pour les sels anomaux. D'où il suit, a *posteriori,* que, de la mesure des conductibilités, on peut conclure si l'électrolyse correspondante est normale ou anomale. C'est ainsi que, dans mon premier Mémoire [1], j'ai pu dresser une double liste de sels paraissant normaux ou anomaux. Il se peut qu'une étude plus approfondie de la conductibilité, telle qu'elle a été entreprise dans mon Mémoire actuel, ait pour effet de modifier ces listes et de restreindre le nombre des sels rigoureusement normaux; la loi, telle qu'elle a été énoncée, n'en subsiste pas moins, et nous avons vu au Chapitre précédent que, pour des sels dont l'électrolyse est certainement normale, cette loi est absolument rigoureuse.

I. Voyons ce qui se passe pour les sels neutres anomaux. Mes études ont porté sur les principaux sels de soude. Elles établissent que le rapport K_0 de la résistance moléculaire de ces sels à celle du chlorure de potassium

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 446-447 d'une part, et 452 d'autre part.

varie, comme pour les sels normaux, proportionnellement à un facteur $1 + Am^{\frac{1}{3}}$; mais la limite vers laquelle tend K_0 pour $m = 0$ est supérieure à l'unité. Ainsi, pour l'azotate de soude, le type des sels anomaux, on a

$$K_0 = 1,1\left(1 + 0,3721\, m^{\frac{1}{3}}\right).$$

Azotate de soude.

m.	K_0 observé.	K_0 calculé.	Différence.
1	1,509	1,509	0,000
0,5	1,388	1,425	+0,037
0,2	1,374	1,339	—0,038
0,1	1,275	1,290	+0,015
0,02	1,264	1,211	+0,047
0,01	1,190	1,188	—0,002
0,002	1,161	1,152	—0,011

Les autres sels de soude se comportent de même, et la limite de K_0 pour $m = 0$ paraît toujours égale à 1,1. Pour le chlorure de sodium, on a

$$K_0 = 1,1\left(1 + 0,2307\, m^{\frac{1}{3}}\right).$$

Chlorure de sodium.

m.	K_0 observé.	K_0 calculé.	Différence.
1	1,376	1,354	—0,022
0,5	1,283	1,301	+0,018
0,2	1,263	1,249	—0,015
0,1	1,218	1,218	0,000
0,02	1,167	1,169	+0,002
0,01	1,148	1,155	+0,007

Le carbonate de soude [1] donne

$$K_0 = 1,1\left(1 + 1,139\, m^{\frac{1}{3}}\right).$$

[1] Ces deux sels, pour lesquels K_0 varie rapidement avec la dilution,

Carbonate de soude.

m.	K_0 observé.	K_0 calculé.	Différence.
1	2,393	2,393	—0,400
0,5	2,064	2,094	+0,030
0,2	1,739	1,833	+0,094
0,1	1,688	1,682	—0,006
0,05	1,545	1,562	+0,017
0,02	1,469	1,440	—0,029
0,01	1,359	1,370	+0,011
0,002	1,272	1,258	—0,014

Enfin, pour le sulfate de soude ([1]),

$$K_0 = 1,1\left(1 + 0,9254\, m^{\frac{1}{3}}\right).$$

Sulfate de soude.

m.	K_0 observé.	K_0 calculé.	Différence.
1	2,118	2,062	—0,056
0,5	1,846	1,863	+0,017
0,2	1,634	1,663	+0,029
0,1	1,547	1,547	0,000
0,002	1,222	1,222	0,000

Il n'y a pas de relation entre les valeurs correspondantes de $A' = A + 0,2976$ et de $D - 1$; mais la valeur constante 1,1 du rapport K_0 pour $m = 0$ révèle que les quatre sels considérés, diversement anomaux dans leurs dissolutions moyennement concentrées, possèdent, à la limite, le même degré d'anomalie.

II. Nous savons que les acides hydratés en dissolution doivent être considérés comme des sels anomaux. J'ai fait une étude spéciale des acides sulfurique, azotique et

---

avaient été classés dans mon premier Mémoire, parmi les sels hydratés normaux (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 447).

chlorhydrique en dissolution étendue. A cet effet, j'ai pris comme point de départ un acide sulfurique pur du commerce que M. Joly a bien voulu doser et qui m'a ensuite servi de terme de comparaison pour doser les autres liqueurs. Les résistances ont été rapportées à celles du chlorure de potassium dont on connaît la valeur absolue.

a. Acide sulfurique. — La résistance spécifique à 0° d'une dissolution contenant 40^{gr} d'acide sulfurique anhydre par litre est 2,237 fois plus faible que celle de la liqueur normale de chlorure de potassium. Elle a donc pour valeur $\frac{15^{\text{ohms}},415}{2,237} = 6^{\text{ohms}},323$. Elle varie, avec la température, proportionnellement au facteur

$$\frac{1}{1 + 0,01981\,t - 0,00075\,t^2}.$$

J'ai comparé les résistances spécifiques des dissolutions étendues d'acide sulfurique à celle de la liqueur normale du même acide, prise pour unité. Le Tableau suivant donne, en fonction de cette unité, les valeurs de la résistance moléculaire à 0°.

Acide sulfurique.

	ρ_0		
m.	observé.	calculé.	Différence.
0,1.........	0,8412	0,8441	+0,0029
0,05........	0,7723	0,7683	—0,0041
0,02........	0,6995	0,6915	—0,0080
0,01........	0,6411	0,6472	+0,0061
0,005.......	0,6101	0,6120	+0,0019
0,002.......	0,5804	0,5764	—0,0040
0,001.......	0,5517	0,5558	+0,0041

Les valeurs calculées de ρ_0 ont été obtenues par la formule

$$\rho_0 = 0,4766\left(1 + 1,661\,m^{\frac{1}{3}}\right);$$

on a donc pour la résistance spécifique r_0 la formule

$$r_0 = 6^{\text{ohms}},633 \,.\, 0,4766 \,\frac{1}{m}\left(1 + 1,661\, m^{\frac{1}{3}}\right)$$

$$= 3,176\,\frac{1}{m}\left(1 + 1,161\, m^{\frac{1}{3}}\right).$$

En ce qui concerne la variation de la résistance avec la température, on a en général

$$r_t = \frac{r_0}{1 + \alpha t + \beta t^2}.$$

A mesure que la dilution augmente, α augmente et tend vers la limite 0,02108, qu'on peut considérer comme atteinte à partir de $m = 0,01$; β tend vers zéro.

b. Acides azotique et chlorhydrique. — Les dissolutions étendues des acides azotique et chlorhydrique, faites à équivalents égaux, possèdent à 0° des résistances spécifiques sensiblement identiques ; contrairement à ce qui a lieu pour l'acide sulfurique, ces résistances varient assez lentement avec la dilution ; on a pour l'acide azotique

$$r_t = 3,289\,\frac{1}{m}\,\frac{1 + 0,3483\, m^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,02242\, t},$$

et pour l'acide chlorhydrique

$$r_t = 3,332\,\frac{1}{m}\,\frac{1 + 0,3483\, m^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,02335\, t}.$$

Ces formules, correctes pour $m < 0,1$, sont encore applicables, avec une approximation passable, jusqu'au voisinage de $m = 1$.

Si l'on compare entre eux les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique au plus grand état de dilution possible, on voit que les rapports de leurs résistances moléculaires sont voisins de l'unité. Ils varient avec la température, quoique dans des limites assez étroites. En prenant pour unité les résistances limites de l'acide sulfu-

rique aux différentes températures, les résistances correspondantes des deux autres sont :

	0°.	16°.	32°.
Acide sulfurique.....	1,000	1,000	1,000
Acide azotique.......	1,042	1,026	1,017
Acide chlorhydrique..	1,053	1,025	1,009

L'acide azotique, plus conducteur que l'acide chlorhydrique à 0°, est moins conducteur que lui à 32°.

Si l'on essayait de comparer ces acides aux sels neutres, les résultats dépendraient essentiellement de la température. Ainsi la résistance limite de l'acide sulfurique à 0° est 3,906 fois moindre que celle d'un sel normal; à 16° elle n'est que 3,406 fois et à 32° que 3,165 fois moindre.

Il demeure donc bien établi, comme je l'avais annoncé dans mon premier Mémoire ([1]), que les acides étendus se comportent, au point de vue de leur conductibilité, d'une manière qui varie d'un acide à un autre, même dans le cas des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, et que ces conductibilités ne sont pas comparables à celles des sels neutres.

En résumé, les résistances spécifiques des sels neutres anomaux et des acides en dissolution de concentration moyenne sont représentées par des formules telles que

$$(13)\qquad r_t = B\,\frac{1 + A' m^{\frac{1}{3}}}{1 + \alpha t + \beta t^2}.$$

La limite B diffère de la valeur $12^{\text{ohms}},332$, caractéristique des sels neutres normaux, et la limite de α peut aussi s'écarter beaucoup de 0,0333. C'est, en particulier, ce qui a toujours lieu pour les acides.

Il ne peut y avoir de loi générale à chercher relativement aux coefficients de la formule (13), si ce n'est par la comparaison de ces coefficients aux coefficients d'anomalie,

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 478.

c'est-à-dire aux nombres caractéristiques du transport des ions.

CHAPITRE IV.

SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES MÉLANGES SANS ACTION CHIMIQUE.

I. *Sels normaux de même concentration.* — On ne sait que fort peu de chose sur la conductibilité des mélanges de sels neutres. Aucune règle générale n'a encore permis de la déduire exactement de la conductibilité, supposée connue, des dissolutions salines simples.

Il y avait lieu d'examiner si la difficulté du problème tenait à la nature même de la conductibilité électrolytique, ou si elle n'était pas plutôt liée à la variabilité des équilibres chimiques possibles au sein des dissolutions. Après bien des tâtonnements, c'est à cette dernière hypothèse que je me suis arrêté. Je me suis rencontré dans cette voie avec M. Foussereau ([1]), que des recherches, poursuivies dans un but différent, amenaient sur le même terrain.

Est-il permis d'assimiler un mélange salin à un conducteur métallique hétérogène, c'est-à-dire de calculer la résistance spécifique R du mélange par la formule

$$(14) \qquad \frac{1}{R} = \frac{1}{R'} + \frac{1}{R''} + \frac{1}{R'''} + \ldots,$$

exprimant que les conductibilités s'ajoutent? Si cette assimilation est légitime en principe, à quelles restrictions est-elle pratiquement soumise?

La formule (14) qui, pour les diverses parties d'une même dissolution simple, n'exprime qu'une identité, n'est déjà plus applicable quand on fait varier la dilution : elle conduirait à admettre que la conductibilité moléculaire est constante, et l'on sait que, pour tous les sels, cette

([1]) Foussereau, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 248.

conductibilité croît à mesure qu'on augmente la quantité d'eau. Je n'ai donc comparé entre elles que des dissolutions contenant, sous le même volume de 1^{lit}, le même nombre total de molécules salines; cette condition exclut déjà les dissolutions très concentrées, dont la formation est accompagnée de variations de volume différentes d'un sel à un autre pour une quantité d'eau déterminée et un même nombre donné de molécules salines. Je me suis ensuite adressé à des sels de même acide ou de même base, sans action chimique connue, et j'ai trouvé qu'effectivement la conductibilité du mélange ne diffère pas sensiblement de la somme des conductibilités de ses éléments.

Dans les Tableaux suivants, m désigne le nombre *total* d'équivalents en grammes par litre de la dissolution; K_0 le rapport de la résistance moléculaire à 0° du sel ou du mélange de sels à la résistance moléculaire du chlorure de potassium de même concentration atomique :

Nature du mélange salin ($m = 0,1$).	K_0 observé.	K_0 calculé.	Différence.
PbO, AzO^5	1,462	admis	
KO, AzO^5	1,133	admis	
$\frac{1}{2}(PbO, AzO^5 + KO, AzO^5)$.	1,269	1,276	+0,007
$\frac{1}{4}(3PbO, AzO^5 + KO, AzO^5)$.	1,367	1,363	−0,004
$\frac{1}{3}(PbO, AzO^5 + 2KO, AzO^5)$.	1,229	1,225	−0,004
$\frac{1}{5}(PbO, AzO^5 + 4KO, AzO^5)$.	1,193	1,187	−0,006

Les mélanges ternaires de chlorure de potassium, d'azotate et de sulfate de potasse, et les divers mélanges binaires de ces trois sels, les mélanges de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc se comportent de la même manière.

En général, si l'on mêle p litres d'une dissolution d'un sel neutre normal de concentration m et de conductibilité a, et q litres d'une dissolution d'un sel normal différent, de même concentration m et de conductibilité b, la

conductibilité x du mélange sera

$$x = \frac{pa + qb}{p + q}. \tag{15}$$

II. *Sels normaux de diverse concentration.* — Si l'on admet cet énoncé dans toute sa généralité, il est facile de calculer la conductibilité d'un mélange de deux dissolutions *quelconques* de sels neutres sans action chimique, pourvu que l'on connaisse la loi de variation de la conductibilité de chacune d'elles avec la dilution. On supposera, pour ce calcul, que les dissolutions primitives ont d'abord été concentrées ou diluées jusqu'à contenir le nombre m de molécules que contiendra le mélange, puis mêlées dans la proportion convenable pour reproduire celui-ci.

Soient, par exemple, une dissolution de chlorure de potassium à $0^{éq},1$ et une dissolution d'azotate de potasse à $0^{éq},2$ que l'on mêle à volumes égaux, ce qui donnera une dissolution contenant en tout $0^{éq},15$ de sel par litre. Prenant pour unité la conductibilité de la dissolution de chlorure, on trouve que la conductibilité de la dissolution d'azotate est 1,698; mais la conductibilité du mélange n'est pas égale à la moyenne

$$\mu = \frac{1 + 1,698}{2} = 1,349,$$

que l'on calculerait par l'application directe de la formule (15). Il faut supposer qu'on a dilué l'azotate de potasse jusqu'à ne contenir que $0^{éq},15$ par litre, et concentré le chlorure de potassium aussi jusqu'à $0^{éq},15$. On calcule les conductibilités a et b correspondantes au moyen des formules (11), et l'on trouve

$$a = \frac{0,15}{0,1}\,\frac{1 + 0,2976.0,1^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,2976.0,15^{\frac{1}{3}}} = 1,474,$$

$$b = 1,698\,\frac{0,15}{0,2}\,\frac{1 + 0,5376.0,2^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,5376.0,15^{\frac{1}{3}}} = 1,306.$$

Mais pour que le mélange contienne le chlorure de potassium et l'azotate de potasse dans le rapport $\frac{0,1}{0,2}$ des concentrations initiales, nous devons mêler 1^{lit} de la nouvelle dissolution de chlorure de potassium et 2^{lit} de la nouvelle dissolution d'azotate de potasse

$$p = 1, \qquad q = 2.$$

On aura donc, en définitive, par l'application rationnelle de la formule (15),

$$x = \frac{pa + qb}{p + q} = \frac{1,474 + 2.1,306}{3} = 1,362.$$

L'excès relatif

$$(16) \qquad \varepsilon = \frac{x - \mu}{x}$$

de la conductibilité ainsi calculée sur la moyenne brute μ est environ $\frac{1}{104}$. L'expérience directe a donné $\varepsilon = \frac{1}{102}$.

Si l'on mêle des dissolutions de concentration différente d'un seul et même sel, ε est toujours positif. L'accroissement de conductibilité du sel qui se dilue l'emporte sur la diminution relative au sel qui se concentre, comme on s'en convaincra aisément par l'examen de la formule (11); ε ne peut être nul que pour le mélange de dissolutions de même concentration.

Mais avec des sels caractérisés par des valeurs différentes de A', les choses se passent d'une manière plus compliquée. Soit, par exemple, une liqueur contenant $0^{\text{éq}},1$ de chlorure de potassium, à laquelle on ajoute un volume égal d'une dissolution de nitrate de potasse à $m^{\text{éq}}$. Les valeurs calculées de l'excès relatif ε sont les suivantes :

m.	ε (calculé).
0,2	+0,0096
0,1	0,0000
0,075	−0,0109

m.	ε (calculé).
0,05	—0,0005
0,01	+0,0129
0,00	+0,1381

L'excès ε, toujours nul pour des concentrations m égales, et positif pour des concentrations très différentes, peut devenir négatif dans un certain intervalle; la diminution de conductibilité du nitrate de potasse, plus sensible à la dilution ($A' = 0,5376$), l'emporte sur l'accroissement de conductibilité du chlorure de potassium moins sensible ($A' = 0,2976$), entre $m = 0,1$ et $m = 0,05$; ε s'annule pour deux valeurs différentes de m.

Il est clair que, pour tous les calculs pratiques de conductibilité, relatifs à des mélanges de sels neutres sans action chimique, il sera permis de négliger ε, tant que les concentrations des liqueurs mêlées ne seront pas très différentes. On substituera alors sans inconvénients, au calcul un peu compliqué de x, la valeur moyenne μ, qui s'obtient immédiatement.

Nous allons voir toutefois que, malgré la petitesse de ε, l'observation précise de ses valeurs peut présenter un intérêt théorique sérieux.

III. *Sels anomaux et acides.* — Au lieu de considérer le mélange de deux sels neutres normaux, étudions des mélanges dont un élément est un sel neutre anomal ou un acide. Nous savons qu'à la limite ces corps se comportent autrement que des sels neutres normaux; leur conductibilité moléculaire est ou plus petite ou beaucoup plus grande, comme si la *molécule électrolytique* qu'ils fournissent différait de la *molécule chimique* que nous avons admise. Il serait particulièrement intéressant d'avoir de nouveaux renseignements à cet égard, en dehors de ceux que peuvent fournir la mesure de la conductibilité limite et l'étude de l'anomalie de l'électrolyse. La considération des mélanges va précisément nous les procurer.

J'ai étudié la conductibilité de mélanges à volumes égaux d'azotate de potasse à $1^{éq}$ par litre et d'acide azotique à $m^{éq}$, la température étant de 14° environ. La deuxième colonne du Tableau ci-dessous donne l'excès relatif de la conductibilité observée sur la moyenne des conductibilités des liqueurs mêlées [1].

m.	ε (observé).	ε' (calculé).
1,000..............	+0,0250	+0,0120
0,750..............	+0,0058	—0,0026
0,500..............	—0,0034	—0,0085
0,333..............	—0,0044	—0,0038
0,2343..............	+0,0005	+0,0077
0,2222..............	+0,0062	+0,0204
0,1111..............	+0,0312	+0,0308

L'analogie de ce Tableau avec le précédent est évidente. Mais *ce n'est pas pour des équivalents égaux d'acide et de sel que la conductibilité du mélange se trouve égale à la moyenne des conductibilités des liqueurs mêlées*. Pour $m = 1$, ε a une valeur positive relativement considérable, comme si à $1^{éq}$ d'azotate de potasse on avait ajouté plusieurs équivalents d'un sel neutre.

A 14°, le rapport de la conductibilité limite de l'acide azotique à celle d'un sel neutre normal est 3,359. A ce point de vue, 1^{mol} chimique d'acide azotique dissous équivaut à $3^{mol},359$ chimiques d'un sel neutre. Admettons, au moins à titre provisoire, que pour toutes les dilutions cette équivalence se maintienne, et calculons les excès ε' qui conviendraient aux mélanges à volumes égaux d'azotate de potasse à $1^{éq}$ par litre et d'un sel neutre idéal

(1) Trois mélanges à volumes égaux de chlorure de potassium à $1^{éq}$ et d'acide chlorhydrique à $m^{éq}$ ont donné de même :

m.	ε (observé).
1,000......................	+0,0105
0,333......................	—0,0202
0,111......................	+0,0062

S, substitué à l'acide azotique et tel que $3^{mol},359$ de ce sel conduisent, à tout état de dilution, comme 1^{mol} d'acide azotique.

S'il s'agit, par exemple, du mélange à équivalents égaux, on doit mêler 1^{mol} d'azotate et $3^{mol},359$ du sel S : la concentration du mélange sera $\frac{1+3,359}{2} = 2,179$; c'est-à-dire que, pour calculer correctement la conductibilité x du mélange, par l'application de la formule (15), il faut chercher :

1° La conductibilité a d'une dissolution d'azotate de potasse à $2^{éq},179$ [1];

2° La conductibilité b du sel S à $2^{éq},179$, c'est-à-dire la conductibilité de la dissolution d'acide azotique à $\frac{2,179}{3,359}$ équivalents; cela fait, on doit poser $p=1$, $q=3,359$; d'où

$$x = \frac{a+3,359\,b}{4,359}.$$

Les valeurs de ε' ainsi déterminées ont été inscrites dans la 3e colonne du Tableau. On voit que la marche générale des variations de ε et de ε' dans l'intervalle critique de $m=1$ à $m=0,1111$ est à peu près la même. Pour des liqueurs plus étendues, on observerait une identité parfaite.

N'est-on pas en droit de conclure de là que le nombre des molécules électrolytiques dans la dissolution de $1^{éq}$ d'acide azotique à 14° est supérieur à 1, et de le fixer approximativement à $3^{mol},36$? Cette conclusion expliquerait

(1) Dans le cas actuel, les concentrations employées sortent des limites où les formules en $1+A'm^{\frac{1}{3}}$ sont applicables. Pour déterminer a et b, on a d'abord représenté par des courbes les conductibilités spécifiques des dissolutions d'azotate de potasse et d'acide azotique à 14°. Ces courbes sont construites en prenant pour abscisses les valeurs de m et pour ordonnées les valeurs de la conductibilité spécifique, mesurées directement pour un grand nombre de valeurs de m. On relève directement sur ces courbes les valeurs de a et de b.

à la fois : 1° la valeur limite observée pour la conductibilité, 2° la loi de la conductibilité des mélanges d'acide azotique et d'azotate de potasse, et 3° enfin l'anomalie de l'électrolyse. Mais ce dernier point exige quelques explications particulières que l'on trouvera un peu plus loin.

Si le point de vue auquel nous nous plaçons est exact, on doit s'attendre à ce que les sels neutres anomaux, qui par leur conductibilité représentent, à la limite, moins de 1^{mol} de sel neutre, se comportent, dans les mélanges, à l'inverse des acides. C'est ce que j'ai vérifié, notamment sur les mélanges de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. A cet effet, j'ai ajouté à la dissolution de $1^{éq}$ de chlorure de sodium la dissolution de $m^{éq}$ de chlorure de potassium, et observé les excès ε.

Chlorure de sodium.	
m(KCl).	ε observé.
2,00	— 0,0057
1,00	— 0,0024
0,75	— 0,0002
0,20	+ 0,0318

Malgré la petitesse de la valeur de ε relative au mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium à équivalents égaux, on peut affirmer, d'après la marche des nombres, que l'écart manifesté, par rapport à la loi des équivalents, est bien réel. ε s'annule très sensiblement pour $m = 0,75$, c'est-à-dire pour des dissolutions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium de même conductibilité ([1]). Les mélanges d'azotate de potasse et d'azotate de soude fournissent des résultats analogues.

Les dissolutions des sels anomaux à $1^{éq}$ doivent donc être considérées comme renfermant moins de 1^{mol} électrolytique.

([1]) Rapport des conductibilités, 1,0087.

IV. *Mélanges d'acides.* — M. Svante Arrhenius (1) a été conduit par des idées théoriques à étudier la conductibilité du mélange de deux acides, et il a reconnu qu'en général le mélange à équivalents égaux ne présente pas une conductibilité égale à la moyenne des conductibilités des dissolutions séparées ($x \gtrless \mu$); mais, pour une concentration convenable des deux liqueurs, la conductibilité observée coïncide avec la moyenne calculée ($x = \mu$). M. Arrhenius nomme de telles liqueurs *isohydriques*. Elles sont caractérisées par la possibilité d'appliquer l'équation (15)

$$x = \mu = \frac{pa + qb}{p + q}.$$

Si, prenant une certaine dissolution d'un acide, on part de la dissolution isohydrique d'un autre acide, et qu'on fasse croître ou décroître m, $\varepsilon = \frac{x - \mu}{x}$ change de signe. Ce sont bien les phénomènes que j'ai reconnus pour le mélange d'un acide et d'un sel neutre normal, ou de deux sels dont l'un est anomal.

M. Arrhenius publie un Tableau des dissolutions isohydriques pour les acides chlorhydrique, oxalique, phosphorique, tartrique, formique et acétique à divers degrés de dilution. Dans un certain nombre de cas, mais non dans tous, deux dissolutions isohydriques ont des conductibilités presque égales. D'ailleurs, à mesure que la dilution augmente, la composition moléculaire et la conductibilité des dissolutions isohydriques se rapprochent de plus en plus.

Nous avons vu ci-dessus qu'il y a, en général, deux dissolutions B_1 et B_2 d'un sel neutre B donné, telles que, si on les mélange à une dissolution donnée A_1 d'un sel A, l'excès ε correspondant est nul. *Il y a donc deux disso-*

(1) SVANTE ARRHENIUS, *Ueber das Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Saurelösungen* (*Wied. Ann.*, t. XXX, p. 51, 1887); *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 433.

lutions de B *isohydriques à* A, *suivant la définition de M. Arrhenius*. La même propriété subsiste pour le mélange d'un sel neutre et d'un acide. Il est évident qu'elle doit subsister aussi pour le mélange de deux acides. Au point de vue de la recherche du nombre des molécules électrolytiques, il y a donc là une ambiguïté qui a échappé au physicien de Riga, et qui ne peut être levée que par l'étude des conductibilités limites. Il y aurait aussi lieu de se demander si, pour tous les mélanges d'acides étudiés, il y avait bien l'absence complète d'action chimique que nous avons supposée. Le mode de recherche des liqueurs isohydriques, adopté par M. Arrhenius, ne présente aucune garantie à cet égard.

En tout cas, il résulte bien nettement des recherches de M. Arrhenius et des miennes que l'étude des mélanges sans action chimique fournit un moyen de reconnaître les dissolutions à électrolyse anomale, et jusqu'à un certain point de déterminer le nombre des molécules électrolytiques qu'elles contiennent.

V. *Constitution des molécules électrolytiques.* — Comment sont constituées ces molécules électrolytiques donnant lieu à l'électrolyse anomale? Dans mon premier Mémoire, j'ai émis l'hypothèse qu'elles peuvent être formées par l'union des éléments du sel et des éléments de l'eau, ceux-ci se trouvant unis à l'un des ions, et allant diluer la liqueur au pôle où ils se transportent. M. Arrhenius, dans une lettre à M. O. Lodge, publiée par ce dernier [1], suppose qu'elles résultent de la réunion de plusieurs molécules salines. Soit, par exemple, IJ la formule binaire d'un sel; une molécule double telle que I^2J^2 pourra être électrolysée suivant l'un des symboles

$$I \mid IJ^2, \qquad I^2 \mid IJ.$$

(1) Lettre du 17 mai 1886, publiée dans un Rapport de M. Lodge à l'Association britannique.

Elle équivaudra, pour sa conductibilité, à une molécule simple, ce qui est parfaitement plausible, d'après ce que nous savons de la conductibilité des sels doubles non décomposés par l'eau ([1]); cependant le résultat de son électrolyse sera d'avoir transporté une molécule IJ à l'un des pôles, en même temps qu'une autre molécule IJ se retrouvera aux électrodes sous forme d'ions séparés.

Soit dans l'hypothèse de M. Arrhenius ou dans la mienne, le fait du transport des ions s'interprète sans avoir recours à l'idée étrange et compliquée d'une propriété spécifique des ions par rapport à l'électricité : celle de la transporter avec des vitesses différentes au sein d'un même électrolyte; la même hypothèse que l'on invoque à cet effet a l'avantage d'expliquer à la fois l'anomalie de la conductibilité ([2]) et celle que nous avons constatée par la mesure de la conductibilité des mélanges.

Si l'on adopte la conception de M. Arrhenius, l'accroissement rapide de conductibilité des sels anomaux en dissolution de plus en plus étendue correspond à la dissociation progressive de molécules salines complexes en molécules plus simples. L'idée d'une telle dissociation n'offre rien que de très légitime. Elle s'imposerait si elle était appuyée par des mesures calorimétriques qui, malheureusement, ne sont guère réalisables que pour des dissolutions concentrées, et qui, dans la plupart des cas, font défaut.

VI. *Distinction d'un effet physique et d'un effet chimique de la dilution.* — Des mesures de la conductibilité de mélanges d'acide sulfurique et de sulfate de potasse, que j'ai réalisées en vue de déterminer la proportion de bisulfate de potasse formée dans la liqueur, m'ont prouvé que la résistance d'un tel mélange, que l'on dilue progressive-

---

([1]) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 463.
([2]) *Voir*, dans mon hypothèse, ce qui a trait à l'acide sulfurique (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 482).

ment, s'exprime, comme celle d'un sel simple, par une formule en $1 + A' m^{\frac{1}{3}}$; mais on est conduit (1) à attribuer au coefficient A' une valeur (1,861) plus considérable encore que celle qui convient à l'acide sulfurique.

Dans ce cas, on est bien certain, par les mesures calorimétriques, que la constitution chimique de la liqueur change avec la dilution. J'ai démontré qu'elle contient une quantité de bisulfate de potasse proportionnelle à $m^{\frac{1}{3}}$, c'est-à-dire d'autant plus faible que la liqueur est plus diluée, et qui devient nulle à la limite. La destruction progressive du bisulfate de potasse s'accuse par la valeur considérable du coefficient A'.

Il est naturel d'admettre que le même fait se produit dans les liqueurs dont l'anomalie varie avec la dilution. Elles doivent contenir des molécules électrolytiques complexes, détruites par la dilution, et qui jouent dans ces liqueurs le même rôle que le bisulfate de potasse dans les mélanges d'acide sulfurique et de sulfate neutre de potasse. Il faut donc s'attendre à ce que les sels qui contiennent ces molécules complexes fournissent une valeur considérable de A' : nous pouvons citer l'exemple du sulfate de zinc qui, normal à la limite, très anomal en dissolution concentrée, donne $A' = 3,257$.

M. Arrhenius pense que toutes les molécules électrolytiques conduisent également, et il attribue la variation de conductibilité moléculaire que présentent *tous les sels sans exception* dans leurs dissolutions de plus en plus étendues à la dissociation de molécules complexes.

Je crois avoir démontré, par ce qui précède, qu'il faut distinguer à cet égard entre les sels normaux, même en dissolution assez concentrée, et les sels dont l'anomalie varie avec la dilution. Pour les sels de potasse, nous avons

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1789; 1886.

reconnu que l'on a

$$(12)\qquad \frac{(D-1)^2}{A'} = \text{const.}$$

La variation de conductibilité moléculaire paraît un phénomène purement physique, dont on se rend suffisamment compte en invoquant le changement de densité du milieu où se meuvent les ions, sans faire intervenir un changement de nature de ceux-ci. Il n'en est pas de même pour le sulfate de zinc qui n'obéit pas à la relation (12) et qui présente une anomalie décroissante pour des dilutions de plus en plus grandes. Ici le phénomène physique et le phénomène chimique se superposent ; et le sel, qui n'était pas comparable au chlorure de potassium ou au sulfate de pôtasse dans ses dissolutions concentrées, acquiert progressivementla même constitution électrolytique que ces sels et leur est exactement comparable à la limite.

Tous les sels anomaux, tous les acides hydratés présentent des phénomènes de dissociation plus ou moins analogues, dont l'étude calorimétrique et électrométrique finira, j'espère, par fixer la vraie nature.

VII. *Action propre de l'eau distillée.* — Une dernière question à élucider dans ce Mémoire se rapporte aussi à la conductibilité des mélanges : c'est celle de l'effet propre de l'eau distillée dans l'évaluation des conductibilités des sels à un état de dilution excessive. Il s'agit de savoir si l'on est en droit d'appliquer la formule (15) au calcul de la résistance propre R' d'un sel dissous, en quantité très minime, dans une eau distillée de résistance E connue. Soit R la résistance de la dissolution, on aurait alors

$$(13)\qquad \frac{1}{R} = \frac{1}{E} + \frac{1}{R'}.$$

Pour se prononcer, il faut d'abord savoir ce qu'on peut entendre par *résistance propre d'un sel dissous*. Les sels

solides sont isolants et la résistance moléculaire des sels dissous varie avec la dilution ; on ne peut donc envisager la résistance du sel dissous indépendamment de l'eau de dissolution; *on ne peut se livrer à aucun calcul rationnel faisant intervenir la conductibilité propre de l'eau.*

Mais les variations énormes de la conductibilité de l'eau distillée, suivant qu'elle a ou non séjourné à l'air d'un laboratoire, dans des vases de verre ou de porcelaine, etc. ([1]), prouvent que la majeure part, sinon la totalité, de cette conductibilité électrique doit être attribuée aux matières étrangères, acides ou sels, que l'eau distillée contient en dissolution. Quand on dissout un nouveau sel dans cette eau, il faut examiner si la relation

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R''} + \frac{1}{R'} \tag{14}$$

est ou non applicable ; R″ mis à la place de E représente ici *la résistance de la dissolution nommée eau distillée* et nous rentrons dans l'étude à laquelle est consacré ce Chapitre.

1° Tant que m est supérieur à 0,001 par exemple, la résistance R″ de l'eau distillée est si grande par rapport à R qu'il est parfaitement légitime de confondre R et R′. C'est le cas de toutes mes expériences.

2° m est beaucoup plus petit que 0,001 ; à mesure que la dilution augmente, la proportion relative du sel R″ apporté par l'eau distillée augmente ; elle finit par atteindre et dépasser celle du sel étudié R′. Alors le calcul cesse d'être applicable rigoureusement.

Supposons, pour simplifier, que les deux sels sont identiques. Par exemple, l'eau distillée apporte avec elle du sulfate de zinc à la dose de $m = 0,00001$ et l'on y ajoute une quantité égale de sulfate de zinc. On a alors,

---

([1]) FOUSSEREAU, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. V, p. 338.

par l'application de la formule (6), $R' = R'' = 1,064$ en prenant pour unité la résistance de la dissolution *pure* de chlorure de potassium de même concentration. Or l'expérience donnera sensiblement $R = 0,5405$ ([1]). Prenant pour inconnue R' dans la formule (14), dans laquelle on suppose R'' et R connus, on trouve

$$R' = 1,0985,$$

au lieu de 1,064. On attribuerait ainsi au sel dissous une résistance moléculaire d'autant plus forte que l'eau distillée contiendrait déjà une plus forte proportion du même sel. Cet effet ne deviendra insensible que pour les sels tels que le chlorure de potassium ou les sels de potasse dont la conductibilité moléculaire varie peu avec la dilution.

Si les deux sels R'' et R' diffèrent, on ne peut plus rien dire de général. S'ils sont sans action chimique l'un sur l'autre, les choses se passeront à peu près comme pour un sel unique : la présence de sulfate de cuivre dans l'eau distillée accroîtrait donc la résistance calculée R' du sulfate de zinc et inversement. S'il y a double décomposition, on trouvera, suivant les cas, des valeurs de R' trop fortes ou trop faibles, et il est évident que les erreurs commises pourront devenir considérables. En particulier, si l'eau renferme un acide ou une base libre, les mesures relatives à une base ou à un acide perdront toute espèce de signification.

On voit donc que l'exclusion des dilutions extrêmes s'impose. *Les arguments à l'encontre de la loi limite des équivalents tirés d'expériences où l'on fait usage de ces dilutions sont de nulle valeur.*

([1]) Calculé par la formule (8) en négligeant la très légère variation de conductibilité moléculaire de KCl.



APPLICATION DE L'ÉLECTROMÈTRE A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES;

PAR M. E. BOUTY.

Dans un Mémoire antérieur [1], j'ai montré comment on peut calculer la conductibilité d'un mélange d'électrolytes n'exerçant pas d'action chimique l'un sur l'autre. Ces calculs résolvent en principe le problème de l'application de l'électromètre à l'étude des réactions chimiques. En effet, puisqu'on sait trouver la conductibilité x dans l'hypothèse où il n'y a pas de réaction entre les corps mêlés, on n'aura qu'à mesurer la conductibilité réelle C du mélange pour s'assurer si la réaction se produit ou non. S'il y a une différence, même légère, entre C et x, c'est le signe certain d'une réaction dont l'intensité est d'ailleurs grossièrement proportionnelle à la différence $C - x$.

I.

Dans le cas où les corps réagissants sont des sels neutres normaux, le calcul de x ne soulève aucune difficulté théorique. Il est d'ailleurs parfaitement loisible d'attribuer aux dissolutions qu'on veut faire réagir une même concentration moléculaire m (m équivalents de sel par litre), et alors on a simplement, en désignant par a et b les conductibilités des liqueurs séparées, par p et q les volumes de ces liqueurs employés pour le mélange [2],

$$x = \frac{pa + qb}{p + q}. \tag{1}$$

---

[1] *Sur la conductibilité électrique des dissolutions salines ou acides de concentration moyenne.* Voir ci-dessus, p. 36.

[2] Voir ci-dessus, p. 61.

a. Doubles décompositions des sels neutres. — Une première application de la formule (1) se rapporte au mélange de deux sels neutres normaux, d'acide et de base différents. On admet d'ordinaire que les quatre sels formés par l'union de chaque acide et de chaque base coexistent dans la liqueur, de telle sorte que, dans le mélange de AM et de A'M', les deux sels A'M et AM' se produisent dans une proportion y inconnue. Dans bien des cas, le mélange des dissolutions n'est accompagné d'aucun phénomène calorifique appréciable, et la détermination de y par voie calorimétrique est impossible. L'électromètre permettra de combler cette lacune, particulièrement dans le cas du mélange d'un sel alcalin et d'un sel de l'un des métaux communs, zinc, cuivre, fer, etc.

Je citerai comme exemple le mélange à équivalents égaux de sulfate de zinc et d'azotate de potasse.

Pour $m = 0,5$ (72^{gr} de sulfate de zinc $ZnO, SO^3 + 7HO$, ou $50^{gr},5$ d'azotate de potasse KO, AzO^5 par litre), la résistance spécifique des deux dissolutions a pour valeur, en prenant pour unité celle de la dissolution de chlorure de potassium de même concentration moléculaire ($37^{gr},6$ de chlorure de potassium KCl par litre) :

$$\text{Sulfate de zinc.....} \quad a = \frac{1}{3,335} = 0,2998$$

$$\text{Azotate de potasse..} \quad b = \frac{1}{1,190} = 0,8403$$

d'où l'on déduit pour la conductibilité x du mélange à équivalents égaux ($p = q$)

$$x = \frac{a + b}{2} = 0,5700.$$

L'expérience directe donne

$$C = \frac{1}{1,643} = 0,6086.$$

La différence $C - x$ est absolument en dehors des erreurs d'expérience possibles; il y a donc réaction réciproque des deux sels.

Considérons, d'autre part, le mélange à volumes égaux de sulfate de potasse et d'azotate de zinc de concentration $m = 0,5$ ($43^{gr},5$ de KO, SO^3, ou $74^{gr},5$ de $ZnO, AzO^5 + 6HO$, par litre); l'expérience directe fournit de même:

$$\text{Sulfate de potasse.....}\quad a' = \frac{1}{1,285} = 0,7782$$

$$\text{Azotate de zinc........}\quad b' = \frac{1}{1,579} = 0,6333$$

d'où

$$x' = \frac{a' + b'}{2} = 0,7057,$$

et l'on trouve

$$C' = \frac{1}{1,648} = 0,6068.$$

On voit encore qu'il y a réaction entre les deux sels. De plus, les valeurs de C et C' sont identiques, à des quantités près de l'ordre des erreurs d'expérience; comme on devait le prévoir, la constitution de la liqueur est la même, que l'on ait mêlé le sulfate de zinc à l'azotate de potasse, ou le sulfate de potasse à l'azotate de zinc.

On peut aller plus loin, et déterminer la proportion y des sels qui ont réagi. Mais il est nécessaire pour cela d'admettre que la double décomposition a bien lieu d'après la formule

$$(2)\qquad \left\{ \begin{aligned} & ZnO, SO^3 + KO, AzO^5 \\ & \quad = (1 - y)(ZnO, SO^3 + KO, AzO^5) \\ & \quad\quad + y(KO, SO^3 + ZnO, AzO^5), \end{aligned} \right.$$

sans autres complications, telles par exemple que la production d'un sulfate double. Alors, les conductibilités théoriques x, x' des mélanges à équivalents égaux ayant

été calculées comme ci-dessus, on doit avoir

$$C = C' = (1 - y)x + yx'$$

ou

$$(3) \qquad \frac{C + C'}{2} = 0,6077 = (1 - y)\,0,5700 + y\,0,7057,$$

d'où

$$y = 0,278.$$

Les mêmes expériences réalisées pour une dilution plus grande ($m = 0,1$; $14^{gr},4$ de ZnO, $SO^3 + 7HO$, par litre; $10^{gr},1$ d'azotate de potasse; $8^{gr},7$ de sulfate de potasse; $14^{gr},9$ de ZnO, $AzO^5 + 6HO$), ont donné

$$y = 0,263.$$

Un excès d'azotate de potasse ou d'azotate de zinc ne modifie pas sensiblement la valeur de x; par exemple, le mélange

$$2KO\,AzO^5 + ZnO,\,SO^3$$

($m = 0,5$) donne

$$y = 0,283.$$

Au contraire, un excès de sulfate diminue la valeur de y. Avec

$$2ZnO,\,SO^3 + KO,\,AzO^5$$

($m = 0,5$), on trouve

$$y = 0,220.$$

Ne doit-on pas en conclure que la réaction est moins simple que nous ne l'avons supposé, et qu'il y a toujours formation d'un peu de sulfate double, favorisée par la présence de l'un des sulfates en excès ?

Le calcul auquel nous venons de nous livrer deviendrait illusoire dans deux cas :

1° Pour les dilutions extrêmes; car, tous les coefficients de la formule (3) ayant pour limite l'unité quand m tend vers zéro, cette formule se réduit, à la limite, à une identité et y est indéterminé.

2° Pour des sels tels que les conductibilités x, x', calculées pour les mélanges binaires, se trouvent très voisines. Les coefficients de la formule (3) sont alors sensiblement égaux et y est encore indéterminé.

Soient a, b, a', b' les conductibilités des quatre sels simples. On a dans ce second cas

$$a + b = a' + b'. \tag{4}$$

On peut satisfaire à cette équation en posant

$$\left\{\begin{aligned} a &= A + B, \\ b &= A' + B', \\ a' &= A + B', \\ b' &= A' + B; \end{aligned}\right. \tag{5}$$

A et A', B et B' peuvent alors être considérés comme des coefficients caractéristiques des deux acides et des deux bases, et les mesures faites sur les quatre sels séparés permettent de déterminer ces coefficients. D'après M. F. Kohlrausch [1], la relation (4) serait à peu près vérifiée pour beaucoup de liqueurs très étendues. S'il en est ainsi, le calcul ne fournira de bons résultats que pour des liqueurs assez concentrées, telles que nous les avons employées ci-dessus.

b. Formation des sels doubles. — Une deuxième application de la formule (1) se rapporte au cas où l'on mêle deux dissolutions de sels neutres normaux d'un même acide, susceptibles de former un sel double.

Par exemple, le sulfate de potasse et le sulfate de zinc donnent naissance au sel

$$KO, SO^3 + ZnO, SO^3 + 6HO,$$

susceptible de cristalliser; mais on admet que ce sel n'existe pas en dissolution très étendue. Or, si l'on mêle à

---

(1) F. Kohlrausch, *Wied. Ann.*, t. VI; 1879.

volumes égaux deux dissolutions de sulfate de potasse et de sulfate de zinc à 1^{éq} de sel par litre ($m = 1$), on a, en prenant pour unité la conductibilité moléculaire du chlorure de potassium de même concentration,

$$\text{Sulfate de zinc.....} \quad a = \frac{1}{4,141} = 0,2415$$

$$\text{Sulfate de potasse..} \quad b = \frac{1}{1,359} = 0,7358$$

d'où

$$x = \frac{a+b}{2} = 0,4886;$$

l'expérience donne

$$C = 0,4552.$$

Il en résulte que, au degré de dilution adopté, il y a réaction entre les deux sels. La liqueur contient du sulfate double.

Si l'on veut calculer la proportion y dans laquelle existe ce sel, on est arrêté par une première difficulté en apparence insurmontable : c'est qu'on ne connaît pas *expérimentalement* la conductibilité du sulfate double de potasse et de zinc, qui devrait intervenir dans le calcul. Cependant, il est possible d'obtenir une valeur approchée de y, par les considérations suivantes.

Un sel double, *en tant qu'il constitue une molécule électrolytique distincte,* doit conduire, à la limite, comme une seule molécule d'un sel simple. On peut donc admettre que ($KO, SO^3 + ZnO, SO^3$) à l'état de sel double aurait, à la limite, la même conductibilité que posséderait, à l'état de mélange, $\frac{KO, SO^3 + ZnO, SO^3}{2}$. Dans des liqueurs de concentration moyenne, par exemple pour $m = 1$, cette propriété ne doit plus être exacte en toute rigueur, mais on peut encore l'admettre à titre de première approximation. Cela posé, la liqueur formée par le mélange à volumes égaux de ZnO, SO^3 et de KO, SO^3 contient :

1° A l'état de mélange,

$$(1-y)\left(\frac{\mathrm{ZnO, SO^3 + KO, SO^3}}{2}\right),$$

représentant $1-y$ molécules de sels séparés ;

2° A l'état de combinaison,

$$y\left(\frac{\mathrm{ZnO, SO^3 + KO, SO^3}}{2}\right),$$

représentant $\frac{y}{2}$ molécules de sel double qui conduisent comme $\frac{y}{2}$ molécules de sels séparés. En tout, le nombre des molécules est $1-\frac{y}{2}$, et la conductibilité est celle de $1-\frac{y}{2}$ molécules du mélange.

Au degré d'approximation d'un tel calcul, on peut faire abstraction de l'accroissement de conductibilité moléculaire résultant de la diminution de concentration $\left[\left(1-\frac{y}{2}\right)\right.$ molécules par litre au lieu de 1 molécule$\left.\right]$, et alors il suffit d'exprimer que la conductibilité observée C est une fraction $1-\frac{y}{2}$ de x

$$0,4552 = \left(1-\frac{y}{2}\right) 0,4886,$$
$$y = 0,136.$$

Considérons encore le mélange de 1^{vol} de sulfate de potasse à $1^{\text{éq}}$ par litre et de 2^{vol} de sulfate de zinc à $1^{\text{éq}}$ par litre $(m=1)$. La conductibilité x calculée dans l'hypothèse d'une action chimique nulle est

$$x = \frac{2a+b}{3} = 0,4063;$$

la conductibilité observée est

$$C = 0,3785;$$

la liqueur contient donc du sulfate double. On a :

1° A l'état de mélange,

$$\frac{(2-y)\mathrm{ZnO, SO^3} + (1-y)\mathrm{KO, SO^3}}{3};$$

2° A l'état de combinaison,

$$y\frac{\mathrm{ZnO, SO^3} + \mathrm{KO, SO^3}}{3},$$

conduisant comme une quantité moitié moindre de mélange. La liqueur conduit donc comme si elle était formée du mélange de

$$\frac{\left(2-\frac{y}{2}\right)\mathrm{ZnOSO^3} + \left(1-\frac{y}{2}\right)\mathrm{KO, SO^3}}{3};$$

c'est-à-dire que l'on calculera y par la formule

$$\frac{\left(2-\frac{y}{2}\right)a + \left(1-\frac{y}{2}\right)b}{3} = \mathrm{C},$$

$$\left(2-\frac{y}{2}\right)0,2415 + \left(1-\frac{y}{2}\right)0,7358 = 3.0,3785,$$

$$y = 0,170.$$

L'addition d'un excès de sulfate de zinc a donc favorisé la formation du sel double.

Au contraire, l'addition d'eau en excès décompose le sulfate double. Dans le Tableau suivant, m représente le nombre d'équivalents de sel en grammes par litre de chacune des dissolutions mêlées, et l'on a pris pour unité la conductibilité du chlorure de potassium à m équivalents par litre :

m.	C.	*x.*	*y.*
1,0........	0,4552	0,4886	0,136
0,5........	0,5391	0,5107	0,105
0,2........	0,5744	0,5897	0,052
0,1........	0,6246	0,6357	0,035

Pour des valeurs de $m < 0,1$, et au degré de précision que comportent les expériences, x et C se confondent.

II.

Dans le cas où les corps réagissants ne sont pas des sels neutres normaux, le calcul de x ne peut être fait en toute rigueur que si l'on sait à combien d'équivalents de sel neutre chacun d'eux correspond, au point de vue des conductibilités. L'application directe de la formule (1) ne fournirait plus qu'une valeur grossière μ, suffisante toutefois pour manifester clairement une réaction un peu énergique.

Action de l'acide sulfurique sur le sulfate de potasse.

a. Calcul de μ et de x. — Soit, par exemple, un mélange à volumes égaux de sulfate de potasse et d'acide sulfurique à $0^{éq},1$ ($8^{gr},7$ de sulfate de potasse ou 4^{gr} d'acide sulfurique anhydre par litre), à la température de $24°,65$. L'application directe de la formule (1) donne, en prenant pour unité la conductibilité du sulfate de potasse à $0^{éq},1$,

$$\mu = \frac{1 + 2,2146}{2} = 1,6073.$$

L'expérience donne

$$C = 1,4061.$$

On voit donc qu'il y a une réaction assez énergique.

Dans le cas actuel, nous savons calculer une valeur de x plus approchée que μ (1). En effet, l'étude de la conductibilité de l'acide sulfurique a montré qu'à $24°,65$ 1^{mol} d'acide en dissolution très étendue équivaut à $3^{mol},258$ d'un sel neutre, et nous pouvons admettre que cette relation subsiste encore à peu près dans les dissolu-

(1) Voir ci-dessus, p. 61.

tions à $0^{éq},1$. Pour déterminer x, cherchons d'abord la concentration m que posséderait le mélange à volumes égaux d'une dissolution de sulfate de potasse à $0^{éq},1$ et d'un sel neutre imaginaire S, que nous substituons à l'acide sulfurique, et dont la concentration serait $0,1.3,258$,

$$m = 0,1 \frac{1 + 3,258}{2} = 0,2129.$$

Prenant pour unité la conductibilité du sulfate de potasse à $0^{éq},1$, on trouve, pour la conductibilité a du sulfate de potasse à $0^{éq},2129$,

$$a = 1,9756,$$

et pour la conductibilité du sel S à $0^{éq},2129$, c'est-à-dire pour la conductibilité b de l'acide sulfurique à $\frac{0^{éq},2129}{3,258}$,

$$b = 1,5358;$$

ce sont les conductibilités a et b qui doivent entrer dans le calcul de x par la formule (1), en prenant pour p et q les valeurs

$$p = 1, \qquad q = 3,258.$$

Il en résulte

$$x = \frac{pa + qb}{p + q} = \frac{1,9756 + 3,258 . 1,5358}{1 + 3,258} = 1,6391,$$

valeur beaucoup plus approchée que μ.

La différence $x - C$ est positive, c'est-à-dire que la réaction a lieu dans un sens tel que le nombre des molécules électrolytiques diminue. On sait, en effet, que la liqueur renferme y équivalents de bisulfate de potasse, résultant de l'union de y équivalents de sulfate neutre, et de y équivalents d'acide qui représentent $3,258y$ molécules électrolytiques; en tout $4,258y$ molécules électrolytiques ont été remplacées par y molécules seulement.

b. Effet de la dilution. — Sans chercher tout d'abord à déterminer une valeur de y, prenons pour point de dé-

part le mélange précédent ($m = 0,1$) et étendons progressivement la liqueur jusqu'aux dilutions extrêmes. Le Tableau suivant donne les valeurs de la résistance moléculaire brute ρ en prenant pour unité la résistance moléculaire du mélange pour $m = 1$:

	ρ		
m.	observé.	calculé.	Différence.
0,1...........	0,7027	0,7027	0,0000
0,05..........	0,6321	0,6308	—0,0013
0,02..........	0,5561	0,5581	+0,0020
0,01..........	0,5159	0,5161	+0,0002
0,005.........	0,4853	0,4827	—0,0026
0,002.........	0,4588	0,4489	—0,0099

Les valeurs calculées ont été obtenues par la formule

$$\rho = 0,3544\left(1 + 1,822\, m^{\frac{1}{3}}\right). \quad (6)$$

Il est particulièrement remarquable que la même forme de fonction qui nous a servi pour représenter la variation de la résistance moléculaire d'un sel normal ou anomal, ou d'un acide, se trouve convenir encore au cas actuel, à peu près avec le même degré d'exactitude. Ce résultat est d'une importance théorique considérable ([1]).

La formule (6) donne lieu à une série de remarques intéressantes :

1° A la limite, la conductibilité de l'acide sulfurique représente 3,258 fois la conductibilité d'un sel neutre normal, tel que le sulfate de potasse. La conductibilité du mélange, supposé sans action chimique, est donc $\frac{1 + 3,258}{2} = 2,129$ fois la conductibilité limite du sulfate de potasse. Mais la conductibilité moléculaire prise pour unité dans le Tableau précédent est celle du mélange

([1]) Voir ci-dessus, p. 70.

d'acide sulfurique et de sulfate de potasse à $1^{éq}$ qui représente 1,396 fois celle du sulfate neutre normal; d'ailleurs, la conductibilité moléculaire du sulfate de potasse croît dans le rapport $\frac{1}{0,5575}$ à la température de 24°,65 en passant de $m=1$ à $m=0$. La résistance moléculaire limite du mélange, évaluée en fonction de l'unité adoptée, est donc définitivement

$$1,396\,\frac{0,5405}{2,129}=0,3455.$$

On voit que la limite de la résistance moléculaire donnée par la formule (6) coïncide rigoureusement avec cette valeur 0,3455 calculée dans l'hypothèse d'une action chimique nulle. A la limite, il n'y a donc plus de bisulfate de potasse dans la liqueur. *Ce sel a été entièrement détruit par la dilution.*

2° Il est probable que la résistance moléculaire du bisulfate de potasse varie d'après la même loi qui convient à tous les sels neutres normaux ou anomaux que nous avons étudiés, c'est-à-dire proportionnellement à un facteur $1+Cm^{\frac{1}{3}}$. D'autre part, l'expérience vient de nous apprendre que la conductibilité du mélange contenant $1-y$ de sulfate de potasse et d'acide sulfurique et y de bisulfate varie proportionnellement à un facteur $1+Dm^{\frac{1}{3}}$. On doit donc avoir, en désignant par $1+Am^{\frac{1}{3}}$, $1+Bm^{\frac{1}{3}}$ les facteurs caractéristiques du sulfate neutre de potasse et de l'acide sulfurique, par a, b, c, d les conductibilités moléculaires limites des trois sels et du mélange,

$$\frac{1-y}{1+Am^{\frac{1}{3}}}a+\frac{1-y}{1+Bm^{\frac{1}{3}}}b+\frac{yc}{1+Cm^{\frac{1}{3}}}=\frac{d}{1+Dm^{\frac{1}{3}}}.$$

Effectuons les divisions indiquées, en négligeant les puis-

sances supérieures de $m^{\frac{1}{3}}$. Il vient

$$y\left[a+b-c-(aA+bB-cC)m^{\frac{1}{3}}\right] = a+b-d-(aA+Bb-Dd)m^{\frac{1}{3}}.$$

Mais nous avons vu que la conductibilité limite d du mélange est la somme des conductibilités limites a et b du sulfate neutre et de l'acide

$$a+b-d=0.$$

On a donc, en évaluant y au même degré d'approximation,

$$y = -\frac{(aA+bB-dD)m^{\frac{1}{3}}}{a+b-c-(aA+bB-cC)m^{\frac{1}{3}}} = \left(\frac{dD-aA-bB}{a+b-c}\right)m^{\frac{1}{3}}$$

ou encore, puisque $d=a+b$,

$$(7) \qquad y = \frac{a(D-A)+b(D-B)}{a+b-c}m^{\frac{1}{3}} = Ym^{\frac{1}{3}}.$$

L'expérience directe nous a donné $D=1,822$, et cette valeur est plus grande que $A=0,6566$ et que $B=1,661$ (¹). D'ailleurs, la conductibilité limite c du bisulfate de potasse doit se confondre avec celle a du sulfate neutre. On aura donc, en remarquant que $\frac{b}{a}=3,258$,

$$Y = \frac{1,1654+3,258.0,161}{3,258} = 0,519.$$

Pour $m=0,1$,

$$y = 0,519.10^{\frac{1}{3}} = 0,241.$$

Cette valeur diffère peu de celle que nous obtiendrons ci-dessous (p. 89) par un calcul plus direct.

(¹) Voir ci-dessus, p. 50 et 56.

La loi

$$y = Y m^{\frac{1}{3}}$$

correspond à une variation très lente de y avec la dilution. On aura, en effet, pour des valeurs de m de dix en dix fois plus petites, les valeurs suivantes de y :

m.	y.
0,1	0,241
0,01	0,112
0,001	0,052

c. Calcul direct de y. — On peut obtenir la valeur de y d'une manière plus directe, en admettant que la conductibilité de 1^{mol} de bisulfate de potasse en dissolution très étendue se confond avec celle d'une molécule de sulfate neutre. Cette égalité, qui doit subsister à la limite, ne peut s'écarter beaucoup d'être réalisée dans des liqueurs contenant en tout $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre de substance ($m = 0{,}1$) et qui, d'après les calculs ci-dessus, ne contiennent guère que $\frac{1}{80}$ d'équivalent de bisulfate.

Cela posé, le mélange à volumes égaux de sulfate de potasse et d'acide sulfurique à $0^{\text{éq}},1$ contient par litre

$$\frac{0{,}1}{2}\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}(1-y)\mathrm{KO}, \mathrm{SO}^3\\ y\mathrm{KO}, \mathrm{HO}, 2\mathrm{SO}^3\end{array}\right\}\text{ conduisant ensemble comme KO, SO}^3,\\ (1-y)\mathrm{HO}, \mathrm{SO}^3.\end{array}\right.$$

Pour calculer la conductibilité d'un tel mélange, négligeons d'abord les effets de dilution résultant de la diminution du nombre des molécules dans la liqueur. Prenant pour unité la conductibilité du sulfate neutre à $24^\circ,65$, celle de l'acide à la même température est $2{,}215$; celle du mélange $C = 1{,}406$. y est déterminé par l'équation

$$\frac{1 + (1-y)2{,}215}{2} = 1{,}406,$$

d'où

$$y = 0{,}184.$$

La valeur ainsi obtenue est un peu grossière et certainement trop petite. On en obtiendra une meilleure en procédant par approximations successives, pour tenir compte des effets de dilution. Si ceux-ci n'existaient pas, pour les liqueurs que nous avons mêlées, la conductibilité, calculée dans l'hypothèse d'une action chimique nulle, serait la moyenne $\mu = 1,6073$, calculée ci-dessus (p. 82), et la valeur $y = 0,184$ serait correcte. Cette valeur de y peut donc être considérée comme rendant compte de la différence de la conductibilité μ et de la conductibilité $C = 1,406$ que l'on a réellement observée.

Mais, par le fait de la dilution et dans l'hypothèse d'une action chimique nulle, la conductibilité devrait posséder la valeur $x = 1,6391$, calculée ci-dessus (p. 83). Il faut donc rendre compte d'une diminution de conductibilité $x - C$ et non $\mu - C$.

Si l'on admet la proportionnalité de y à la chute de conductibilité, on aura une valeur plus approchée y_1, en posant

$$\frac{y_1}{y} = \frac{x - C}{\mu - C} = \frac{2330}{2012},$$

$$y_1 = \frac{2330}{2012} y = 0,213.$$

C'est la première approximation.

A l'aide de y_1, on trouve une valeur y_2 plus correcte encore; il suffit de calculer, dans l'hypothèse d'une action chimique nulle, la conductibilité vraie x_1 du mélange de

$$\frac{0,1}{2} \left\{ \begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} (1 - y_1)\,\text{KO SO}^3 \\ + y_1\,\text{KO, HO, SO}^3 \end{array}\right\} \text{conduisant comme KO, SO}^3, \\ (1 - y_1)\,\text{HO, SO}^3. \end{array} \right.$$

La concentration de la liqueur est

$$m = 0,1\,\frac{1 + 3,258.0,787}{2} = 0,1781;$$

les conductibilités a et b correspondant à cette dilution sont

$$a = 1,685, \qquad b = 1,315;$$

et l'on a, pour les valeurs de p et de q,

$$p = 1, \qquad q = 3,258.0,787 = 2,563.$$

Par suite

$$x_1 = \frac{1,685 + 2,563.1,315}{3,563} = 1,4191.$$

Cette valeur de x_1 est déjà très voisine de la conductibilité C observée ($x_1 - C = 0,0139$).

Ainsi, la valeur y_1 rend compte d'une chute de conductibilité $x - x_1 = 0,2200$, tandis que la chute réelle $x - C = 0,2330$; la seconde valeur approchée y_2 est donc

$$y_2 = \frac{x - C}{x - x_1} y_1 = \frac{2330}{2200} 0,213 = 0,226.$$

On peut continuer de la sorte, c'est-à-dire calculer une valeur x_2 de x plus approchée que x_1, en substituant y_2 à y_1 dans le calcul précédent. On trouve

$$x_2 = 1,4052,$$

valeur pratiquement identique à $C = 1,406$, et

$$y_3 = \frac{x - C}{x - x_2} y_2 = 0,225.$$

On voit que la seconde approximation est largement suffisante.

d. Effet de la température. — La conductibilité de l'acide sulfurique à $0^{éq},1$ varie proportionnellement au facteur

$$1 + 0,02129t - 0,000147t^2;$$

celle du sulfate neutre à $0^{éq},1$, proportionnellement à

$$1 + 0,0333t.$$

La conductibilité du mélange à volumes égaux four-

nit un facteur de variation presque identique à celui de l'acide sulfurique, c'est-à-dire très inférieur à celui que l'on calculerait par la loi des mélanges. Il en résulte que l'écart entre la valeur de x, calculée dans l'hypothèse d'une action chimique nulle, et la valeur de C croît à mesure que la température s'élève. Il en est de même de la proportion de bisulfate. J'ai trouvé :

Température.	y_2.
0°	0,137
16	0,186
24,65	0,226

L'élévation de la température augmente donc la stabilité du bisulfate de potasse en dissolution, tout au moins entre les températures de 0° et de 35°, que je n'ai pas dépassées dans mes expériences. On remarquera que l'on fait déposer le bisulfate de potasse de liqueurs *chaudes et concentrées*.

e. Effet d'un excès de sulfate neutre ou d'acide. — Plusieurs séries d'expériences, ramenées à une même température de 16°, m'ont donné, en moyenne, les valeurs suivantes de y_2, pour des mélanges en diverses proportions de sulfate neutre et d'acide à $0^{éq},1$:

Proportions du mélange.	y_2.
$3KO, SO^3 + HO, SO^3$	0,300
$2KO, SO^3 + HO, SO^3$	0,237
$KO, SO^3 + HO, SO^3$	0,186
$KO, SO^3 + 2HO, SO^3$	0,227
$KO, SO^3 + 3HO, SO^3$	0,253
$KO, SO^3 + 4HO, SO^3$	0,280

On voit que la proportion de bisulfate croît avec l'excès de l'un ou de l'autre des corps réagissants. Il semblerait même qu'un excès de sulfate neutre est plus favorable qu'un excès d'acide.

Tous les résultats obtenus dans l'étude du bisulfate de potasse confirment, quant au sens général des phénomènes, les conclusions tirées par M. Berthelot [1] de l'étude calorimétrique de dissolutions plus concentrées ($m = 1$). Un seul doit être considéré comme nouveau: c'est celui qui se rapporte à l'accroissement de la proportion de bisulfate par l'élévation de température; il ne pouvait aisément être mis en évidence à l'aide du calorimètre, dont l'emploi est restreint à la température de la salle où l'on opère.

La concordance des résultats fournis par deux méthodes aussi différentes que celles du calorimètre et de l'électromètre m'est un sûr garant des services que cette dernière pourra rendre aux chimistes pour l'étude des équilibres chimiques. Elle s'appliquera sans restriction, précisément dans les cas où la méthode calorimétrique devient illusoire (à cause de la petitesse des dégagements de chaleur à mesurer et de l'excessive dilution des liqueurs) ou inapplicable (à cause de la température à laquelle les réactions à étudier se réalisent). Bien des cas sont susceptibles d'être traités immédiatement, sans que l'on prévoie de complications de calcul supérieures à celles qui se sont présentées dans les problèmes étudiés ci-dessus.

N'ayant pas l'intention de poursuivre davantage, pour mon propre compte, des études d'ordre purement chimique, je me borne à signaler ici l'intérêt pratique des résultats que promet la nouvelle méthode et à exprimer l'espoir qu'elle dédommagera de leur peine les savants qui voudront bien en tenter l'application.

---

[1] BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 319, 320 et 321.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LE TELLURE ET SES DÉRIVÉS.

I. — LES DIVERS ÉTATS DU TELLURE;

PAR MM. BERTHELOT ET FABRE.

Le tellure existe sous plusieurs états différents :

1° A l'état de tellure cristallisé, que l'on obtient par volatilisation dans une atmosphère d'hydrogène;

2° A l'état de tellure amorphe, précipité de ses dissolutions, par des actions réductrices, telles que celle de l'acide sulfureux sur les composés oxygénés du tellure;

3° A l'état de tellure amorphe, précipité de ses dissolutions par des actions oxydantes, telles que celle de l'oxygène de l'air sur les tellurures, ou toute autre analogue.

Nous allons établir d'abord l'identité chimique du tellure cristallisé avec le tellure amorphe, dans lequel on pourrait suspecter la présence de l'oxygène; puis nous déterminerons la chaleur de transformation des deux variétés de tellure amorphe en tellure cristallisé, chaleur extrêmement différente pour ces deux variétés, ainsi qu'il sera établi. Nous y joindrons l'étude comparative du tellure obtenu au moyen de la trempe, c'est-à-dire d'un refroidissement brusque, et nous établirons un parallèle entre les conditions physiques et chimiques qui président à la formation de ces divers états du tellure et les conditions analogues qui président à la formation des divers états du soufre.

I. — PRÉPARATION ET NATURE DU TELLURE AMORPHE.

Il existe plusieurs modes de préparation du tellure amorphe; on peut le précipiter de ses dissolutions :

Soit par l'acide sulfureux, agissant sur l'acide tellureux ou sur l'acide tellurique;

Soit simplement par l'action de l'air, si l'on a affaire à des solutions de tellurures ou de tellurocyanures alcalins. Dans les deux cas, le produit est à l'état de poudre noire plus ou moins ténue; mais sa constitution est, comme nous le montrerons, fort différente.

Dans ces conditions, le tellure amorphe est facilement altérable par l'oxygène de l'air, et, si l'on opère sans précautions spéciales, le corps obtenu sera souillé par des composés oxygénés du tellure : la distillation dans un courant d'hydrogène est alors impuissante à le purifier. Cette facile altérabilité du tellure amorphe et divisé a été signalée par plusieurs observateurs; ils ont reconnu que c'était là une cause d'erreur dans les dosages de ce corps. Aussi a-t-on recommandé l'emploi de l'eau bouillie pour le lavage du tellure précipité; mais ce moyen est tout à fait défectueux, car pendant les opérations cette eau absorbe très vite l'oxygène. Si l'on veut obtenir du tellure pur par précipitation, il est indispensable d'opérer à l'abri du contact de l'air. Dans ce but, les solutions de tellure seront précipitées, par exemple, par un excès d'acide sulfureux et mises à digérer pendant vingt-quatre heures, à une douce chaleur. L'excès d'acide sulfureux est chassé par un courant d'azote; le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau saturée d'azote, puis séché dans ce gaz.

Le tellure ainsi préparé est pur. En effet, chauffé dans un courant d'hydrogène, il se volatilise complètement. En outre, et cette preuve est décisive, en opérant avec soin, on peut reconnaître que le poids du tellure volatilisé est sensiblement égal à celui du tellure employé. C'est ce qui ressort de l'examen des nombres inscrits ci-dessous :

1. *Poids du tellure précipité* (par l'acide sulfureux) :

Avant d'être chauffé...............	2gr,6240
Après volatilisation..................	2gr,6212
Différence........	0gr,0028

2. *Poids du tellure précipité* :

Avant d'être chauffé.................	3gr,1497
Après volatilisation	3gr,1481
Différence........	0gr,0016

Les différences obtenues sont de l'ordre des erreurs que l'on peut commettre dans les opérations de cette nature.

3. En procédant comme nous l'indiquons, on obtient donc un précipité de tellure amorphe complètement pur.

On suit le même mode de lavages pour le tellure amorphe précipité des solutions de tellurures alcalins.

II. — Transformation des tellures amorphes en tellure cristallisé.

1. Il importait d'examiner si les deux variétés de tellure précipité donnent lieu à un phénomène thermique sensible par leur transformation en tellure cristallisé, tel qu'on l'obtient par volatilisation dans un courant d'hydrogène. Cette étude est essentielle et les déterminations thermiques relatives au tellure ou à ses composés doivent toutes être rapportées à un même état du tellure : en effet, certaines réactions calorimétriques peuvent donner comme système final du tellure amorphe sous divers états; d'autres, au contraire, mettent en liberté du tellure sous sa forme cristallisée, dans un état tout différent. Il était donc nécessaire de connaître la chaleur de transformation de ces variétés l'une dans l'autre.

2. Dans ce but, nous avons utilisé l'action qu'exerce sur le tellure un mélange de brome et d'eau de brome. Le tellure amorphe se dissout très facilement dans ce mélange; quant à la variété cristallisée, il suffit de la réduire en

poudre aussi fine que possible et de la tamiser, pour obtenir un produit se dissolvant presque aussi vite que le premier.

Les mesures thermiques ont été faites à l'aide de la fiole calorimétrique de M. Berthelot. Il suffit de projeter le tellure dans le mélange de brome et d'eau de brome contenu dans la fiole calorimétrique, laquelle est placée au centre de l'enceinte du calorimètre. On lit le thermomètre de minute en minute, pendant un certain temps, avant et après l'expérience, pour pouvoir calculer la correction du refroidissement.

Les expériences ont porté d'abord sur le tellure cristallisé, puis sur les tellures amorphes; enfin sur le tellure trempé, variété que nous avons préparée dans le but de vérifier si la trempe modifie l'état physique du tellure. En réalité, comme on le verra plus loin, cette opération ne donne pas naissance à un état spécial du tellure, mais elle tend à produire le même état que l'acide sulfureux : seulement, en raison de la durée plus ou moins longue du refroidissement, on obtient un mélange des deux états.

3. *Tellure cristallisé.* — Ce corps a été préparé par volatilisation du tellure dans un courant d'hydrogène; le tellure était placé dans une nacelle de porcelaine, fortement chauffée au milieu d'un tube traversé par un courant d'hydrogène pur et sec.

Les cristaux obtenus ont été soigneusement choisis, puis réduits en poudre fine, que l'on passait au tamis de soie.

Trois déterminations, faites vers 13°, ont donné par équivalent de tellure (Te = 64) :

	Poids de tellure employé.	Chaleur dégagée par équivalent.
	gr	Cal
I................	1,202	+ 33,08
II................	1,2956	+ 33,40
III................	3,0472	+ 33,51
Moyenne........		+ 33,33

4. *Tellure amorphe précipité par l'acide sulfureux.* — Ce tellure a été précipité des solutions chlorhydriques d'acide tellureux ; il a été lavé et séché à l'abri de l'air, puis pulvérisé comme le précédent.

Les résultats de trois déterminations, exécutées vers 15° et rapportées à $1^{éq}$ de tellure (64^{gr}), sont les suivants :

	Poids de tellure employé.	Chaleur dégagée par équivalent.
	gr	Cal
I	0,7903	+ 21,42
II	0,5169	+ 21,075
III	2,1179	+ 21,38
Moyenne		+ 21,292

Ce nombre est très différent du précédent ; il n'en forme que les deux tiers. Cependant la pureté du tellure est absolue, ainsi que l'ont montré les expériences de la p. 94, faites précisément sur le même échantillon.

5. *Tellure amorphe précipité des tellurures.* — Le tellure se dissout dans les solutions alcalines concentrées et dans celles des cyanures alcalins ; il est précipité de ces dissolutions par l'action de l'oxygène de l'air. Ce précipité ressemble au tellure amorphe ; on le lave et on le sèche à l'abri de l'air.

La dissolution de ce tellure dans le brome et l'eau saturée de brome a donné, par équivalent (64^{gr}), vers 12° :

	Poids de tellure employé.	Chaleur dégagée par équivalent.
	gr	Cal
I	2,3430	+ 33,36
II	2,0576	+ 33,05
III	1,7636	+ 33,76
Moyenne		+ 33,39

Ce dernier nombre	$+ 33^{Cal},39$
ne diffère pas sensiblement de	$+ 33^{Cal},33$
Différence	$+ 0^{Cal},06$

valeur que fournit le tellure cristallisé : ces deux variétés sont donc identiques au point de vue thermique ; tandis qu'elles diffèrent profondément de la variété obtenue au moyen de l'acide sulfureux.

6. *Tellure amorphe précipité de l'acide tellurhydrique.* — L'acide tellurhydrique se décompose avec la plus grande facilité, soit spontanément, soit sous l'influence des agents oxydants ; on obtient par là du tellure, dont l'aspect est semblable à celui de la variété précédente. En le dissolvant dans le mélange de brome et d'eau de brome, nous avons obtenu, dans deux expériences faites vers 11° :

	Poids de tellure employé.	Chaleur dégagée par équivalent.
		Cal
I	$0^{gr},5595$	+ 33,49
II	$3^{gr},0055$	+ 33,52
Moyenne		+ 33,505

Ainsi les deux dernières variétés de tellure amorphe sont identiques entre elles, et identiques au tellure cristallisé.

Nous pouvons admettre que, par sa dissolution dans le brome et l'eau de brome, le tellure précipité des tellurures dégage un nombre de calories qui est la moyenne entre les deux données précédentes :

$+ 33^{Cal},39,$

$+ 33^{Cal},505,$

soit

$+ 33^{Cal},447.$

Cette dernière moyenne fournit un nombre très voisin

de celui qui est donné par la dissolution du tellure cristallisé, soit

$$+33^{\text{Cal}},33.$$

Nous adopterons la moyenne totale, soit

$$+33^{\text{Cal}},388.$$

Peut-être cependant serait-il préférable d'admettre la différence $+0,12$, comme représentant la chaleur de transformation de ces variétés de tellure amorphe en tellure cristallisé; mais cette différence est si petite, qu'elle ne s'écarte pas des limites d'erreur des expériences.

7. Il est maintenant aisé de calculer la chaleur de transformation du tellure amorphe précipité par l'acide sulfureux, en tellure cristallisé : c'est la différence entre les deux nombres

$$-33,388+21,292=-12^{\text{Cal}},096.$$

Nous pouvons donc écrire

Te cristallisé changé en Te amorphe dégage....... $+12^{\text{Cal}},096$

III. — Tellure modifié par la trempe.

Ainsi le tellure existe sous deux états allotropiques bien distincts : c'est là un point de ressemblance avec le soufre et le sélénium. Il était intéressant de rechercher si la trempe, c'est-à-dire le refroïdissement brusque, produirait sur le tellure le même effet que sur le soufre et le sélénium. Dans ce but, nous avons fondu dans un creuset de porcelaine du tellure pur, volatilisé au préalable dans un courant d'hydrogène. Le corps en fusion a été projeté dans de l'eau distillée froide. Les grenailles obtenues, de couleur gris d'acier, ont été introduites dans un tube et séchées dans un courant d'azote. Cette opération a été répétée sur plusieurs portions de tellure. Le corps, desséché, pesé, réduit en poudre fine, est projeté dans la fiole calori-

métrique, renfermant un mélange de brome et d'eau de brome. Les quantités de chaleur dégagée ont varié de $+21^{Cal}$ à $+29^{Cal}$ par équivalent.

Voici le résultat de ces expériences :

Tellure trempé.

	Poids de tellure.	Chaleur dégagée par équivalent.	Température moyenne.	Observations.
	gr	Cal	o	Préparation.
I	0,7607	+ 21,20	12,5	B
II	0,5169	+ 22,31	*Id.*	B
III.........	1,2265	+ 26,14	15,0	C
IV..........	2,3430	+ 27,97	14,0	A
V..........	3,1231	+ 29,09	*Id.*	D

Il est à remarquer que le premier de ces nombres répond au tellure précipité par l'acide sulfureux, c'est-à-dire au tellure amorphe : dans cette expérience, en effet, on avait employé les grenailles les plus fines. Les autres nombres indiqueraient que l'on a opéré sur un mélange de tellure amorphe et de tellure cristallisé, associés en proportions qui varient avec la rapidité du refroidissement.

On sait que c'est précisément ce qui arrive pour le soufre brusquement refroidi, lequel est un mélange de soufre insoluble, amorphe, et de soufre cristallisé.

IV. — Comparaison entre les états du tellure et ceux du soufre et du sélénium.

1. Ce n'est pas la seule ressemblance que le tellure présente avec le soufre. Le tellure précipité, soit en présence d'une liqueur alcaline, soit en présence d'un excès d'acide tellurhydrique, répond à l'état du tellure cristallisé; tandis que le tellure précipité par l'acide sulfureux, ou obtenu par la trempe, est du tellure amorphe (en tout, ou en grande partie). *C'est précisément la relation caractéristique qui avait été observée autrefois pour le soufre par M. Berthelot.*



En effet, le soufre précipité, soit dans une liqueur alcaline, soit en présence de l'acide sulfhydrique, répond à l'état cristallisé; tandis que l'état amorphe et insoluble du soufre se produit sous l'influence de l'acide sulfureux, ou d'un refroidissement brusque. Il y a donc parallélisme entre les états du soufre et du tellure, sous le rapport des conditions, d'ordre physique ou chimique, génératrices de ces états.

2. Poursuivons la comparaison thermique de ces divers états.

Nous venons de voir que la transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé absorbe une certaine quantité de chaleur. M. C. Fabre (1) a montré que le sélénium amorphe (variété vitreuse) dégage, au contraire, $+2^{Cal},84$, en passant à l'état métallique.

Avec le soufre, les deux variétés se changent l'une dans l'autre avec un phénomène thermique, nul à la température ordinaire, mais dont le signe devient positif à mesure que la température s'élève, pour devenir sans doute négatif lorsqu'elle s'abaisse, d'après les recherches de M. Berthelot (2).

Les variétés du phosphore amorphe, en se changeant en phosphore cristallisé, donnent également lieu, suivant la nature de ces variétés, tantôt à un dégagement de chaleur, tantôt à une absorption (Troost et Hautefeuille).

3. Le caractère endothermique ou exothermique de la transformation d'un corps amorphe en corps cristallisé n'a donc rien d'absolu, ni pour les éléments d'une famille donnée ni même pour un élément unique. Ce qui s'explique, si l'on remarque qu'il suffit que les deux états du même corps possèdent des chaleurs spécifiques inégales, pour que la chaleur de transformation varie et même

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, p. 482.
(2) *Ibid.*, 5e série, t. IV, p. 40.



change de signe, suivant le degré de l'échelle des températures auquel la réaction s'accomplit.

Il importait donc de rechercher la chaleur spécifique du tellure sous chacun de ses états, afin de voir si la transformation s'accomplit brusquement ou bien par degrés insensibles.

II. — CHALEUR SPÉCIFIQUE DU TELLURE;

PAR M. FABRE.

---

1. Regnault [1] a mesuré la chaleur spécifique du tellure obtenu : 1° par *précipitation* à l'aide de l'acide sulfureux; 2° par *distillation* dans un courant d'hydrogène. Ces deux variétés lui ont donné sensiblement le même nombre : 0,05165 pour le tellure précipité, 0,04737 pour le tellure distillé. Le mode de préparation suivi par Regnault pouvant donner du tellure souillé d'acide tellureux, nous avons repris cette détermination en employant du tellure complètement pur.

2. Le tellure précipité par l'acide sulfureux est lavé à l'eau saturée d'azote, séché dans un courant de ce gaz, puis enfermé dans une fiole de platine munie d'un thermomètre, conformément aux indications de M. Berthelot. Le tout est placé dans l'appareil de Regnault, dont l'étuve est chauffée par la vapeur d'eau.

3. Trois déterminations ont été effectuées sur le tellure précipité par l'acide sulfureux; les détails de ces expériences sont consignés dans le Tableau suivant, dans lequel nous désignons par :

M le poids du tellure mis en expérience;
m, fiole de platine, bouchon et thermomètre réduits en eau;

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 280.

T, température du tellure donnée par le thermomètre de la fiole de platine;

$\Sigma\mu$, calorimètre en laiton, thermomètre réduits en eau, eau du calorimètre;

t, température de l'eau du calorimètre;

Δt, variation de température, corrigée du refroidissement;

C_s, chaleur spécifique.

	M.	m.	T.	Σμ.	t.	Δt.	C_s.
	gr	gr	o		o	o	
I......	53,504	1,5	98,39	411,95	20,81	0,8057	0,05193
II......	*Id.*	*Id.*	98,27	*Id.*	21,33	0,8107	0,05309
III......	*Id.*	*Id.*	98,01	*Id.*	21,16	0,8039	0,05227

Moyenne............... $C_s = 0,05243$

4. Ce même tellure a été volatilisé dans un courant d'acide sulfureux. Le corps obtenu n'avait pas le même aspect que le tellure distillé dans un courant d'hydrogène; en particulier sa cassure n'était pas nettement cristalline.

Les déterminations faites sur cette variété ont donné :

	M.	m.	T.	Σμ.	t.	Δt.	C_s.
	gr	gr	o		o	o	
I......	51,02	1,5	97,70	411,95	22, 1	0,7539	0,05112
II.....	*Id.*	*Id.*	97,62	*Id.*	22,51	0,7561	0,05189
III.....	*Id.*	*Id.*	97,90	*Id.*	21,66	0,7726	0,05230

Moyenne............. $C_s = 0,05177$

Ce nombre ne diffère pas sensiblement de celui qui est donné par la première série d'expériences.

5. Le tellure, variété cristalline, préparé par la décomposition des tellurures alcalins, puis lavé à l'eau chargée d'azote, a été distillé dans un courant d'hydrogène, fondu ensuite et refroidi très lentement; deux déterminations ont été faites sur cette variété :

	M.	m.	Σμ.	T.	t.	Δt.	C_s.
	gr	gr		o	o	o	
I......	81,412	1,5	411,95	98,22	19,12	1,039	0,04804
II.....	*Id.*	*Id.*	*Id.*	98,13	19,41	1,041	0,04849

Moyenne.............. $C_s = 0,048265$

Ce nombre est assez voisin de ceux qui sont fournis par les variétés précédentes.

6. Le tellure possède donc sensiblement la même chaleur spécifique sous ses divers états, du moins pour des températures voisines de 100°; mais il est possible que la différence s'accentue à des températures plus élevées et, en particulier, dans le voisinage du point de transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé.

III. — ACIDE TELLURHYDRIQUE ;

PAR MM. BERTHELOT ET FABRE.

---

1. La préparation de l'acide tellurhydrique est réputée facile, d'après les Traités classiques : cependant, il n'en est rien. Il est admis depuis Berzélius que l'acide tellurhydrique se prépare par l'action d'un acide sur le tellurure de fer ou celui de zinc, obtenus en traitant à chaud le métal par le tellure : M. Margottet [1] a montré que la préparation de ces tellurures n'était pas aussi aisée que semblait l'indiquer Berzélius ; de plus, en admettant que l'on obtienne les tellurures de fer ou de zinc à l'état de pureté, ils s'attaquent à peine par les acides. Pour que ces tellurures soient décomposés par les acides, il faut qu'ils renferment un excès de métal, et dans ce cas l'acide

---

[1] *Annales de l'École Normale supérieure;* 1879.

tellurhydrique est mélangé d'hydrogène. Il semble qu'en recueillant ce gaz impur dans une solution de potasse ou de soude, que l'on traiterait ensuite par un acide, on pourrait préparer l'acide tellurhydrique à l'état de pureté; malheureusement, dans ces conditions, le rendement est des plus faibles.

Bineau ([1]) préparait l'acide tellurhydrique par les tellurures alcalins, obtenus en faisant agir le tellure à chaud sur l'amalgame de potassium ou celui de sodium. Il résulte des indications fournies par lui que le gaz obtenu était mélangé d'hydrogène; il l'obtenait d'ailleurs en très petite quantité.

2. Les métaux alcalins ne permettant pas d'arriver à un procédé pratique de préparation, nous nous sommes adressés aux tellurures des métaux terreux : la baryte, la chaux, mélangées de charbon et chauffées dans un courant d'hydrogène, nous ont donné en effet de meilleurs résultats. L'état physique du tellurure ainsi préparé a une certaine influence sur la marche de l'opération : si le tellurure est en masse frittée, il se dissout mal, l'attaque par l'eau acidulée est irrégulière et la lenteur du dégagement constitue un obstacle sérieux à la précision des mesures calorimétriques. Avec un tellurure pulvérulent, au contraire, il est quelquefois difficile de modérer le dégagement de gaz. Pour éviter ces inconvénients, nous nous sommes servis du tellurure de magnésium.

3. En chauffant au rouge sombre un mélange de tellure et de magnésium, la réaction se produit violemment, le plus souvent avec une forte explosion ; aussi, pour préparer le tellurure de magnésium, convient-il de faire agir la vapeur de tellure en excès sur du magnésium chauffé dans un courant d'hydrogène pur et sec.

On obtient ainsi un corps d'un beau blanc, floconneux,

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 232.

brunissant presque instantanément au contact de l'air, se dissolvant dans l'eau en produisant un bruissement particulier, et donnant une solution d'un noir pourpre, pour peu que l'eau renferme de l'oxygène dissous; avec l'eau chargée d'azote, la solution est sensiblement incolore.

Il suffit, pour obtenir un dégagement régulier d'acide tellurhydrique, de traiter le tellurure de magnésium par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Les appareils sont, au préalable, purgés d'air avec un courant d'azote, que l'on arrête peu de temps avant de commencer l'opération.

4. Le gaz obtenu par ce procédé est entièrement absorbable par la potasse : il est pur, mais il ne se conserve pas longtemps en cet état.

L'acide tellurhydrique est en effet fort instable. Conservé sur le mercure sec, il se décompose spontanément en quelques heures, même dans l'obscurité : les parois de l'éprouvette qui le renferme se recouvrent d'un enduit de tellure, le gaz restant est de l'hydrogène. Ce caractère permet de prévoir que le gaz tellurhydrique doit être formé avec absorption de chaleur, comme l'hydrogène arsénié, qui se décompose d'ailleurs plus lentement.

La décomposition de l'acide tellurhydrique est immédiate au contact de l'air humide : il suffit, pour le vérifier, de présenter à l'orifice d'une éprouvette renfermant de l'acide tellurhydrique un fragment de papier blanc préalablement mouillé avec de l'eau distillée : le papier noircit par suite d'un dépôt de tellure. Cette brusque décomposition s'explique, la chaleur d'oxydation de l'hydrogène s'ajoutant à celle que dégage la décomposition spontanée du gaz tellurhydrique.

L'odeur de l'acide tellurhydrique diffère notablement de celle des acides sulfhydrique ou sélénhydrique : elle est moins forte et rappelle vaguement celle de l'arséniure d'hydrogène. Son action sur l'économie n'est pas, à beau-

coup près, aussi insupportable que celle de l'acide sélénhydrique; l'acide tellurhydrique ne provoque pas la toux, le larmoiement et cette oppression, souvent intolérable, qui accompagnent le maniement de l'acide sélénhydrique. Ce fait peut s'expliquer, d'abord par la facile décomposition de l'hydrogène telluré au contact de l'air humide, ensuite par le peu de solubilité de l'acide tellureux provenant de l'oxydation du tellure dans l'économie.

5. L'acide tellurhydrique se dissout rapidement dans les solutions alcalines. Si ces dernières sont concentrées, on obtient des tellurures blancs ou incolores, cristallisés, donnant des dissolutions *incolores* dans l'eau pure. Mais il suffit d'une trace d'oxygène pour communiquer à la liqueur une belle teinte violette ou pourpre. Avec un grand excès d'oxygène, le tellure est immédiatement précipité à l'état métallique.

IV. — CHALEUR DE FORMATION DE L'ACIDE TELLURHYDRIQUE;

PAR MM. BERTHELOT ET FABRE.

---

1. L'acide tellurhydrique étant décomposé par tous les agents oxydants, il importait d'examiner quelles étaient les réactions qui se prêtaient à des mesures calorimétriques.

1° L'eau oxygénée décompose immédiatement l'acide tellurhydrique; le tellure est d'abord précipité, puis plus ou moins oxydé par l'eau oxygénée, ce qui empêche d'utiliser cette réaction pour effectuer des déterminations précises.

2° L'action du perchlorure de fer dissous est très nette : lorsqu'on le met en présence de l'acide tellurhydrique, ce

dernier ramène le sel de fer à l'état de protochlorure, avec formation d'acide chlorhydrique dissous, et production de tellure répondant à l'état cristallisé, comme cela résulte de sa dissolution dans le brome et l'eau de brome.

2. Deux déterminations ont donné pour le tellure ainsi précipité par équivalent :

	Poids de tellure.	Chaleur dégagée.
	gr	Cal
I...........	1,6145	+ 33,17
II..........	0,9452	+ 33,61
	Moyenne.....	+ 33,39

nombre qui se confond avec celui que l'on obtient par la dissolution du tellure cristallisé (p. 95).

L'état du tellure étant ainsi défini, il ne restait qu'à décomposer l'acide tellurhydrique par le perchlorure de fer.

3. Les déterminations ayant pour objet la mesure de la chaleur de formation de l'acide tellurhydrique s'effectuent dans la fiole calorimétrique. On prépare une dissolution de perchlorure de fer renfermant $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre ; on en place une certaine quantité (600^{cc} par exemple) dans la fiole calorimétrique. L'appareil étant disposé, on chasse complètement l'air par un courant d'azote pur ; on pèse alors la fiole et son contenu, en observant les précautions d'usage ; on fait ensuite passer le gaz tellurhydrique. Avant de procéder à la seconde pesée, on fait passer un courant d'azote dans l'appareil, pour se retrouver dans les conditions initiales.

Quatre déterminations, exécutées vers 19°, ont donné par équivalent de tellure :

	Poids d'acide tellurhydrique.	Chaleur dégagée par équivalent.
	gr	Cal
I..........	1,754	+ 29,13
II..........	1,0235	+ 28,61
III..........	0,954	+ 29,50
IV..........	2,027	+ 29,24
	Moyenne......	+ 29,12

Les deux cycles suivants permettent de déduire de cette donnée la chaleur de formation de l'acide tellurhydrique:

État initial: Fe^2 sol., Cl^3 gaz, H gaz, Te crist.
État final: Fe^2Cl^3 diss., HCl diss., Te crist.

Premier cycle.

	Cal
H gaz + Te crist. = HTe gaz dégage..............	x
2Fe sol. + Cl^3 gaz + Aq = Fe^2Cl^3 diss.............	+ 127,70
HTe gaz + Fe^2Cl^3 diss. = HCl diss. + Fe^2Cl^3 diss. + Te crist..........	+ 29,12
Somme......	x + 156,82

Second cycle.

	Cal
Fe^2 sol. + Cl^2 gaz + Aq = Fe^2Cl^2 diss.............	+ 100,00
H gaz + Cl gaz + Aq = HCl diss.................	+ 39,30
Somme.....	+ 139,30

d'où

$$x = 139^{Cal},30 - 156^{Cal},82 = -17^{Cal},52$$

et, par suite,

H gaz + Te crist. = HTe gaz, absorbe $-17^{Cal},52$.

4. La formation de l'acide tellurhydrique à partir des éléments a donc lieu avec absorption de chaleur.

On peut le constater sans mesures calorimétriques directes, à l'aide d'une expérience fort simple. En faisant passer un courant très lent d'hydrogène sur du tellure chauffé

dans un tube, il se forme de l'acide tellurhydrique, qui se décompose dans les parties froides de l'appareil et laisse déposer du tellure bien cristallisé (Ditte). Si l'on augmente la vitesse du courant d'hydrogène, tout en maintenant la même température, on peut constater que les cristaux primitivement formés ont subi un commencement de fusion, par suite du dégagement de chaleur qui acccompagne la décomposition de l'acide tellurhydrique.

5. La combinaison de l'hydrogène avec les éléments de la famille du soufre offre une particularité intéressante. Cette combinaison dégage des quantités de chaleur exprimées par des nombres qui diminuent, à mesure que le poids équivalent augmente. C'est en effet ce qui ressort des chiffres du Tableau suivant :

	Cal
H^2 gaz + O^2 gaz = H^2O^2 gaz.........	+59,0
H^2 + S^2 crist. = H^2S^2 gaz...........	+ 4,6
H^2 + Se^2 mét. = H^2Se^2 gaz..........	−24,6
H^2 + Te^2 crist. = H^2Te^2 gaz.........	−35,00

6. C'est là, d'ailleurs, un fait général, sur lequel M. Berthelot a appelé depuis longtemps l'attention. Il s'applique pareillement aux chloroïdes (chlore, brome, iode), aux azotoïdes (azote, arsenic), et à la famille du carbone et du silicium. Dans une même famille de corps simples unis avec l'hydrogène, la chaleur de combinaison moléculaire va en diminuant et devient même négative (avec des valeurs absolues de plus en plus grandes), à mesure que le poids moléculaire augmente : les valeurs numériques de ces deux quantités suivent une marche inverse. La stabilité du composé hydrogéné, corrélative de la grandeur de sa chaleur de formation, diminue ainsi, en même temps que sa masse atomique devient plus considérable.

V. — TELLURURES MÉTALLIQUES CRISTALLISÉS;

Par M. FABRE.

---

1. Les tellurures métalliques ont été préparés par M. Margottet : il a obtenu ces composés à l'état cristallisé, soit en faisant passer des vapeurs de tellure sur le métal chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, soit en chauffant dans l'azote un mélange de tellure en poudre et de métal en limailles. On provoque la combinaison en un point de la masse; la réaction continue d'elle-même; la quantité de tellure volatilisé ne s'élève jamais à plus de quatre à cinq millièmes du poids total.

Cette réaction s'effectue simplement en plaçant le tellure et le métal dans une nacelle de porcelaine renfermée dans un tube de verre.

2. On peut préparer par ce moyen les tellurures connus et en outre ceux de fer, de nickel, de cobalt, de thallium, composés qui n'avaient pas encore été signalés à l'état de pureté. Tous ces corps sont nettement cristallisés; ils ne sont presque pas attaquables à froid par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, etc., et sont lentement altérables dans l'air humide. Lorsqu'ils sont réduits en poudre très fine, ils se dissolvent facilement dans le brome et l'eau de brome pour donner le bromure correspondant et de l'acide tellureux. Le tellurure d'argent est le seul composé qui ne soit pas attaqué rapidement dans ces conditions : nous n'avons pu parvenir à le dissoudre assez vite pour effectuer des mesures calorimétriques. Les essais que nous avons faits soit avec le brome et le bromure de potassium, soit avec l'iode et l'iodure de potassium, n'ont pas permis de faire de déterminations précises, à cause de la lenteur relative de l'attaque.

3. *Tellurure de fer*, FeTe. — Ce composé s'obtient très facilement en chauffant dans un courant d'azote équivalents égaux de fer et de tellure; la réaction s'effectue à la température du rouge sombre.

Le corps obtenu se présente sous l'aspect d'une masse cristalline gris d'acier ; elle est fort dure, peut rayer le verre et se laisse pulvériser difficilement. Le tellurure de fer n'est pas volatil dans un courant d'azote.

L'analyse de ce composé a donné :

		Trouvé.	Calculé.
Fe.......	28,0	30,41	30,43
Te.......	64,0	69,98	69,57
FeTe	92,0	99,79	100,00

Le fer a été dosé à l'état de sesquioxyde; le tellure a été précipité par l'acide sulfureux, lavé et séché à l'abri de l'air, puis pesé.

4. Pour déterminer la chaleur de formation du tellurure de fer, nous l'avons pulvérisé, puis dissous dans le brome et l'eau de brome placés dans la fiole calorimétrique.

Deux déterminations faites vers 20° ont donné par équivalent de tellure :

	Poids de tellurure de fer.	Chaleur dégagée.
	gr	Cal
I..........	1,7580	+ 65,40
II.........	0,6618	+ 64,80
	Moyenne.....	+ 65,10

On peut déduire de cette donnée la chaleur de formation du tellurure de fer cristallisé :

État initial : Fe^2 sol., Te crist., 7 Br liq., 4 H gaz, 4 O gaz.
État final : (Fe^2Br^2 + Br) diss., 2(TeO^2Aq) diss., 4 HBr diss.

Premier cycle.

	Cal
$Fe^2 + Te^2$ crist. $= Fe^2Te^2$ crist..................	$2x$
$4H$ gaz $+ 4O$ gaz $= 4HO$ liq....................	$+ 138,00$
Fe^2Te^2 crist. $+ 7Br$ liq. $+ 4HO$ liq. $+ Aq$ $= (Fe^2Br^2 + Br)$ diss. $+ 2(TeO^2, Aq)$ diss. $+ 4HBr$ diss..............................	$+ 130,20$
Somme....	$2x + 268,20$

Second cycle.

	Cal
Fe^2 sol. $+ Br^3$ liq. $+ Aq = (Fe^2Br^2 + Br)$ diss. ([1]).	$+ 88,60$
$2(Te + O^2 + Aq) = 2TeO^2$ diss. ([2])..............	$+ 77,18$
$4H$ gaz $+ 4Br$ liq. $= 4HBr$ diss.................	$+ 118,00$
Somme.....	$+ 283,78$

d'où

$$2x + 268^{Cal},20 = 283^{Cal},78,$$

$$x = + 7^{Cal},79.$$

Par suite,

$$Fe \text{ sol.} + Te \text{ crist.} = FeTe \text{ crist.} + 7^{Cal},79.$$

5. *Tellurure de cobalt*, CoTe. — Il s'obtient exactement comme le tellurure de fer, en chauffant de la limaille de cobalt avec le tellure pulvérisé. Il constitue une masse cristalline brunâtre, très fragile.

L'analyse de ce tellurure a donné :

		Trouvé.	Calculé.
Co......	29,3	31,04	31,55
Te......	64,0	68,17	68,45
CoTe...	93,5	99,21	100,00

La dissolution de ce tellurure dans le brome et l'eau de brome nous a donné, vers 23°, par équivalent :

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, p. 522.
([2]) Thomsen, *Thermochem. Unters.*, 1882, p. 278.

	Tellurure de cobalt.	Chaleur dégagée.
I	$1^{gr},192$	$+57^{Cal},51$
II	$1^{gr},042$	$+58^{Cal},37$
Moyenne		$+57^{Cal},94$

On en déduit la chaleur de formation du tellurure de cobalt :

État initial : Co^2 sol., Te crist., 7 Br liq., 4 H gaz, 4 O gaz
État final : ($Co^2Br^2 +$ Br) diss., 2 TeOAq diss., 4 HBr diss.

Premier cycle.

	Cal
$Co^2 + Te^2 = Co^2Te^2$ crist	$2x$
4 H gaz + 4 O gaz = 4 HO liq	$+138,00$
2 CoTe cristall. + 7 Br liquide + 4 HO liquide + Aq = ($Co^2Br^2 +$ Br) dissous + 2 (TeO^2Aq) dissous + 4 HBr diss.	$+115,88$
Somme.....	$2x + 253^{Cal},88$

Deuxième cycle.

	Cal
Co^2 sol. + Br^3 liq. = ($Co^2Br^2 +$ Br) diss...........	$+\ 74,00$
2 (Te crist. + O^2 + Aq) = 2 TeO^2 diss............	$+\ 77,18$
4 H gaz + 4 Br liq. = 4 HBr diss..................	$+118,00$
Somme.....	$269^{Cal},18$

d'où

$$2x + 253^{Cal},88 = 269^{Cal},18,$$
$$x = +\ 7^{Cal},65;$$

par suite,

$$\text{Co sol.} + \text{Te crist.} = \text{CoTe crist.} + 7^{Cal},65.$$

6. *Tellurure de nickel,* NiTe. — On le prépare comme le tellurure de cobalt ; il se présente sous l'aspect de petits cristaux d'un gris légèrement rosé.

L'analyse de ce tellurure a été faite comme celle du tellurure de cobalt, en dosant le métal à l'état de sulfate et

en précipitant le tellure par l'acide sulfureux; les résultats ont été les suivants :

		Trouvé.	Calculé.
Ni......	29,5	30,97	31,55
Te.....	64,0	68,09	68,45
NiTe...	93,5	99,06	100,00

Deux déterminations calorimétriques ont été faites en dissolvant ce tellurure dans le brome et l'eau de brome; elles ont donné, vers 22°, par équivalent :

	Poids de tellurure de nickel.	Chaleur dégagée.
I........	$2^{gr},191$	$+57^{Cal},59$
II........	$1^{gr},0465$	$+57^{Cal},89$
	Moyenne........	$57^{Cal},74$

On conclut de ce résultat la chaleur de formation du tellurure de nickel :

État initial : Ni^2 sol., Te crist., 7Br liq., 4H gaz, 4O gaz.
État final : $(Ni^2Br^2 + Br)$ diss., $2(TeO^2Aq)$ diss., 4HBr diss.

Premier cycle.

	Cal
$Ni^2 + Te^2 = Ni^2Te^2$ crist........................	$2x$
4H gaz + 4O gaz = 4HO liq....................	+ 138,00
2NiTe cristallisé + 7Br liquide + 4HO liquide = $(Ni^2Br^2 + Br)$ dissous + $2(TeO^2, Aq)$ dissous + 4HBr diss..........................	+ 115,48
Somme.....	$2x + 253^{Cal},48$

Deuxième cycle.

	Cal
Ni^2 sol. + Br^3 liq. + Aq = $(Ni^2Br^2 + Br)$ diss......	+ 72,40
2(Te sol. + O^2 gaz) + Aq = $2(TeO^2Aq)$ diss......	+ 77,18
4H gaz + 4Br liq. = 4HBr diss..................	+ 118,00
Somme.......	$+ 267^{Cal},58$

d'où

$$2x = 267^{Cal},58 - 253^{Cal},48,$$
$$x = +7^{Cal},05;$$

par suite,

$$\text{Ni sol.} + \text{Te crist.} = \text{NiTe crist.} + 7^{Cal},05.$$

7. *Tellurure de thallium*, TlTe. — On le prépare en chauffant le tellure en poudre et le thallium coupé en petits fragments; en laissant refroidir lentement le mélange dans un courant d'azote, on obtient un composé d'apparence métallique, dont l'aspect rappelle assez bien celui de la galène. Le tellurure de thallium se ternit assez rapidement à l'air. Il se laisse pulvériser très facilement; son analyse a donné :

		Trouvé.	Calculé.
Tl.....	203,00	75,91	76,03
Te....	64,00	23,72	23,97
TlTe..	267,00	99,63	100,00

Il se dissout bien dans le mélange de brome et d'eau de brome. Deux déterminations calorimétriques, faites vers 22°, ont donné par équivalent :

	Poids de tellurure.	Chaleur dégagée.
I........	1,0315	$+79^{Cal},10$
II........	1,5490	$+80^{Cal},44$
Moyenne......		$+79^{Cal},77$

On en déduit la chaleur de formation du tellurure de thallium :

État initial : Tl sol., Te crist., 5Br liq., 2H gaz, 2O gaz
État final : $TlBr^3$ diss., TeO^2 diss., 2HBr diss.

Premier cycle.

	Cal
Tl sol. + Te crist. = TlTe crist...............	x
H^2 gaz + O^2 gaz = H^2O^2 liq..................	+ 69,00
TlTe cristallisé + 5Br liquide + 2HO liquide + Aq = $TlBr^3$ diss. + TeO^2, Aq + 2HBr diss........	+ 79,77
Somme.....	$x + 148^{Cal},77$

Deuxième cycle.

	Cal
Tl + Br^3 liq. = $TlBr^3$ diss.......................	+ 57,30
2H gaz + 2Br liq. = 2HBr diss....................	+ 59,00
Te crist. + O^2 gaz + Aq = TeO^2 diss.............	+ 38,59
Somme.....	$+ 154^{Cal},89$

d'où

$$x + 148^{Cal},77 = 154^{Cal},89,$$
$$x = + 6^{Cal},12$$

et, par suite,

$$\text{Tl sol.} + \text{Te crist.} = \text{TlTe crist.} + 6^{Cal},12.$$

8. Les tellurures de zinc, de cadmium, de cuivre, de plomb ont été soigneusement décrits par M. Margottet; nous avons obtenu ces tellurures bien cristallisés et avons fait leur étude calorimétrique.

9. *Tellurure de zinc*, ZnTe. — Le tellurure de zinc, obtenu en petits cristaux, a été finement pulvérisé, puis projeté dans la fiole calorimétrique renfermant le brome et l'eau de brome. Deux déterminations ont donné par équivalent, vers 25° :

	Poids de tellurure.	Chaleur dégagée.
I........	$2^{gr},4472$	$+ 56^{Cal},27$
II........	$1^{gr},009$	$+ 56^{Cal},79$
Moyenne......		$+ 56^{Cal},58$

La chaleur de formation du tellurure de zinc se déduit de cette donnée :

État initial : Zn sol., Te crist., 3 Br liq., 2 H gaz, 2 O gaz.
État final : Zn Br diss., Te O^2 Aq diss., 2 H Br diss.

Premier cycle.

	Cal
Zn sol. + Te crist. = Zn Te crist.	x
2 H gaz + 2 O gaz = 2 HO liq.	+ 69,00
Zn Te cristall. + 2 Br liquide + 2 HO liquide + Aq = Zn Br diss. + 2(Te O^2, Aq) diss. + 2 H Br diss.	+ 56,53
Somme.....	x + 125^{Cal},53

Deuxième cycle.

	Cal
Zn sol. + Br liq. = Zn Br diss.	+ 46,60
Te crist. + O^2 gaz + Aq = 2 Te O^2 Aq diss.	+ 38,59
2 H gaz + 2 Br liq. = 2 H Br diss.	+ 59,00
Somme.....	+ 144^{Cal},19

d'où

$$x + 125^{Cal},58 = 144^{Cal},19,$$
$$x = 18^{Cal},66$$

et, par suite,

Zn sol. + Te crist. = Zn Te crist. + 18^{Cal},66.

10. *Tellurure de cadmium,* CdTe. — Les mêmes déterminations ont été faites avec le tellurure de cadmium; deux expériences ont donné par équivalent, vers 21° :

	Poids de tellurure de cadmium.	Chaleur dégagée.
I.........	1^{gr},1107	+ 57^{Cal},20
II.........	1^{gr},8665	+ 57^{Cal},02
Moyenne.........		+ 57^{Cal},11

On en déduit la chaleur de formation du tellurure de cadmium :

État initial : Cd sol., Te crist., 3 Br liq., 2 H gaz, 2 O gaz.
État final : Cd Br diss., Te O^2 Aq diss., 2 H Br diss.

Premier cycle.

	Cal
Cd sol. + Te crist. = Cd Te crist.	x
$2H$ gaz + $2O$ gaz = $2HO$ liq....................	+ 69,00
Cd Te crist. + $2Br$ liq. $2HO$ liq. + Aq = Cd Br diss. + Te O^2 Aq diss. + $2HBr$ diss.	+ 57,11
Somme.....	$x + 136^{Cal}11$

Deuxième cycle.

	Cal
Cd sol. + Br liq. + Aq = Cd Br diss.	+ 38,50
Te crist. + O^2 gaz + Aq = Te O^2 diss............	+ 38,59
$2H$ gaz + $2Br$ liq. = $2HBr$ diss.	+ 59,00
Somme.....	$+136^{Cal},09$

d'où

$$x + 126^{Cal},11 = 136^{Cal},09,$$
$$x = + 9^{Cal},98;$$

et, par suite,

$$\text{Cd sol.} + \text{Te crist.} = \text{Cd Te crist.} + 9^{Cal},98.$$

11. *Tellurure de cuivre*, Cu^2Te. — Ce tellurure est assez altérable à l'air; les échantillons qui ont servi aux mesures thermiques avaient été fraîchement préparés; deux déterminations, faites vers 20°, ont donné par équivalent,

	Poids de tellurure de cuivre.	Chaleur dégagée.
I	$1^{gr},6035$	$+ 64^{Cal},13$
II........	$1^{gr},2455$	$+ 64^{Cal},75$
	Moyenne........	$+ 64^{Cal},44$

On en conclut la chaleur de formation du tellurure de cuivre cristallisé :

État initial : Cu^2 sol., Te crist., $4Br$ liq., $2H$ gaz, $2O$ gaz.
État final : Cu^2Br^2 diss., Te O^2 diss., $2HBr$ diss.

Premier cycle.

	Cal
Cu^2 sol. + Te crist. = Cu^2Te crist	x
2H gaz + 2O gaz = 2HO liq	+ 69,00
Cu^2Te cristal. + 4 Br liquide + 2HO liquide + Aq = Cu^2Br^2 diss. + TeO^2Aq diss. + 2HBr diss. .	+ 64,44
Somme	$x + 133^{Cal},44$

Deuxième cycle.

	Cal
Cu^2 sol. + Br liq. = Cu^2Br^2 diss	+ 43,00
Te crist. + O^2 gaz + Aq = TeO^2Aq diss	+ 38,59
2H gaz + 2Br liq. + Aq = 2HBr diss	+ 59,00
Somme	$+140^{Cal},59$

d'où

$$x + 133^{Cal},44 = 140^{Cal},59,$$
$$x = +7^{Cal},15;$$

par suite,

$$Cu^2 \text{ sol.} + \text{Te crist.} = Cu^2Te \text{ crist.} + 7^{Cal},15.$$

12. *Tellurure de plomb,* PbTe. — Deux déterminations faites avec ce tellurure ont donné par équivalent, vers 22° :

	Poids de tellurure.	Chaleur dégagée.
I	$0^{gr},8725$	$+52^{Cal},15$
II	$1^{gr},3055$	$+52^{Cal},61$
Moyenne		$+52^{Cal},38$

La chaleur de formation du tellurure de plomb se déduit de ce nombre; on a, en effet :

État initial : Pb sol., Te crist., 3Br liq., 2H gaz, 2O gaz.
État final : PbBr diss., TeO^2 diss., 2HBr diss.

Premier cycle.

	Cal
Pb sol. + Te crist. = PbTe crist	x
H^2 gaz + O^2 gaz = H^2O^2 liq	+ 69,00
PbTe cristall. + 3Br liquide + 2HO liquide + Aq = PbBr diss. + TeO^2Aq + 2HBr diss.	+ 52,38
Somme	$x + 121^{Cal},38$

Deuxième cycle.

	Cal
$Pb + Br$ liq. $= PbBr$ diss........................	$+$ 29,50
H^2 gaz $+ Br^2$ liq. $= 2HBr$ diss..................	$+$ 59,00
Te crist. $+ O^2$ gaz $+ Aq = TeO^2Aq$ diss.........	$+$ 38,59
Somme.....	$+127^{Cal},09$

d'où

$$x + 121^{Cal},38 = 127^{Cal},09,$$

$$x = +5^{Cal},71;$$

et, par suite,

$$\text{Pb sol.} + \text{Te crist.} = \text{PbTe crist.} + 5^{Cal},71.$$

13. La comparaison des chaleurs de formation des séléniures et des tellurures cristallisés montre que, dans la famille du soufre, à mesure que le poids équivalent du métalloïde qui se combine au métal augmente, la quantité de chaleur dégagée par la combinaison diminue : nous avons observé ce fait pour les composés formés avec l'hydrogène; c'est aussi ce qui ressort de l'examen des Tableaux suivants :

Séléniures.

	Cal
Fe sol. + Se métal. = Fe Se crist............	$+$ 9,22
Co sol. + Se métal. = Co Se crist............	$+$ 9,44
Ni sol. + Se métal. = Ni Se crist............	$+$ 9,21
Zn sol. + Se métal. = Zn Se crist............	$+$20,20
Cd sol. + Se métal. = Cd Se crist............	$+$12,10
Cu^2 sol. + Se métal. = Cu^2 Se crist............	$+$10,42
Tl sol. + Se métal. = Tl Se crist............	$+$ 8,86
Pb sol. + Se métal. = Pb Se crist............	$+$ 7,88

Tellurures.

	Cal
Fe sol. + Te crist. = Fe Te crist............	$+$ 7,79
Co sol. + Te crist. = Co Te crist............	$+$ 7,65
Ni sol. + Te crist. = Ni Te crist............	$+$ 7,05
Zn sol. + Te crist. = Zn Te crist............	$+$18,66
Cd sol. + Te crist. = Cd Te crist............	$+$ 9,98
Cu^2 sol. + Te crist. = Cu^2 Te crist............	$+$ 7,15
Tl sol. + Te crist. = Tl Te crist............	$+$ 6,12
Pb sol. + Te crist. = Pb Te crist............	$+$ 5,11

SUR L'ENREGISTREMENT DE L'INTENSITÉ CALORIFIQUE DE LA RADIATION SOLAIRE;

PAR M. A. CROVA.

Dans mes recherches sur la détermination de l'intensité calorifique de la radiation solaire (1), j'avais souvent remarqué que des déterminations faites avec soin à des intervalles de temps très rapprochés donnaient, même par un ciel très pur, des valeurs notablement différentes; de même, en déterminant par des observations faites à des moments très rapprochés, du commencement à la fin d'une belle journée, la courbe horaire des calories, les points obtenus se distribuaient, même par les circonstances les plus favorables, de part et d'autre d'une courbe moyenne qui paraissait représenter la loi de variation.

Je m'assurai par des déterminations réitérées, faites avec le plus grand soin au moment où la radiation devait demeurer constante, c'est-à-dire dans le voisinage du midi vrai, que ces variations étaient bien réelles, et indépendantes de l'instrument d'observation et des circonstances qui influent immédiatement sur ses indications; par exemple, elles sont tout aussi accentuées si, au lieu d'observer à l'air libre, on se place dans une chambre qui n'admet le soleil que par une ouverture éloignée de l'instrument, par conséquent à l'abri de toute agitation de l'air.

Afin de déterminer l'étendue de ces variations, je me proposai de les enregistrer d'une manière continue. La solution de ce problème présentait aussi l'avantage précieux de substituer à des observations isolées, faites du

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, p. 443, et 5e série, t. XIX, p. 167.

lever au coucher du soleil, dans des circonstances souvent pénibles, un tracé continu qui pourrait permettre d'obtenir un nombre considérable de courbes horaires; l'examen de ces courbes permettrait de trouver celles qui offriraient une symétrie approchée de part et d'autre de la ligne de midi, et d'en déduire la loi des calories en fonction des épaisseurs atmosphériques.

Les premières courbes que j'obtins datent du mois de mai 1885. Je constatai immédiatement que, même par les plus belles journées, la radiation solaire subit des oscillations continuelles dont l'amplitude est souvent considérable, même en l'absence de nuages visibles et par un ciel d'un bleu pur, principalement par des journées chaudes et calmes d'été.

La constatation de ce fait, qui avait été aussi observé par M. Langley ([1]), me conduisit à modifier l'appareil, de manière à le faire obéir presque instantanément aux variations les plus rapides d'intensité.

Pour cela, il était nécessaire de construire un actinomètre dont la masse fût aussi faible que possible, et la valeur en eau négligeable; dans ces conditions, il atteint presque immédiatement la température d'équilibre, pour laquelle il y a égalité entre la chaleur reçue et absorbée et celle qu'il perd par rayonnement. L'appareil qui réalise ces conditions avec une perfection qui n'est dépassée par aucun autre est le bolomètre de M. Langley ([2]). Dans celui qui a servi aux belles recherches de ce physicien sur les longueurs d'onde non encore observées ([3]), la

---

([1]) *Researches on solar heat, and its absorption by the Earth's atmosphere. A Report of the mount Whitney expedition,* p. 20. Washington; 1884.

([2]) *The bolometer and radiant energy. Proceedings of the american Academy of Art and Sciences,* t. XVI.

([3]) *On hitherto unrecognized wave-lengths,* p. 7 (*American Journal of Sciences*, vol. XXXII; août 1886).

bande de platine actinométrique constitue en réalité le fil réticulaire de l'oculaire avec lequel on observe le spectre à étudier; elle a environ 10^{mm} de longueur, de $0^{mm},01$ à $0^{mm},001$ d'épaisseur, et de 1^{mm} à $0^{mm},04$ de largeur, selon les cas; sa valeur en eau est pratiquement nulle, et elle se met immédiatement en équilibre thermique dès qu'une radiation est reçue sur sa surface.

J'ai fait usage d'un instrument de ce genre; sa sensibilité était telle que le rayonnement d'une bougie ordinaire placée à 1^{m}, reçu sur la surface du fil, égale à 2^{mmq}, donnait environ 15^{mm} de déviation sur l'échelle divisée du galvanomètre; mais cet appareil, si précieux pour l'étude des radiations simples, ne pouvait se prêter commodément à l'enregistrement, à cause de la nécessité d'assurer la constance du courant qui traverse les branches du pont, et aussi en raison de la dérivation lente du zéro qui tient aux changements de température et aux variations de résistances qui en sont la conséquence; cette dérivation, quelque faible qu'elle soit, donne à l'enregistrement du zéro une courbe à partir de laquelle devraient être comptées les calories. La pile thermo-électrique, dont Desains a fait usage dans ses recherches actinométriques ([1]), ne se prête absolument pas à cette application, dans le cas d'un enregistrement continu; une partie de la radiation pénètre entre les éléments, ou est absorbée par l'isolant dont on peut remplir leur intervalle, accumulant ainsi une quantité de chaleur qui en masque les variations rapides, que sa valeur en eau trop considérable ne lui permettrait pas du reste d'accuser.

Enfin, les appareils thermoscopiques, basés sur la dilatation des gaz, ont une masse trop grande et sont, par suite, trop lents dans leurs indications pour pouvoir être utile-

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 1133 (1869); LXXVIII, p. 1455 (1874), et t. LXXX, p. 1420 (1875).

ment employés ; ils sont aussi trop volumineux pour pouvoir être facilement abrités des rayonnements parasites et des courants d'air. Le problème à résoudre peut être formulé de la manière suivante :

Enregistrer d'une manière continue les indications d'un actinomètre dont la valeur en eau soit très faible, recevant directement le rayonnement solaire sans l'interposition d'aucun corps transparent, et préservé de toute influence perturbatrice provenant du rayonnement des objets voisins et de l'agitation de l'air.

Parmi les appareils qui ont été construits pour l'enregistrement du rayonnement solaire, nous rappellerons les enregistreurs de la durée de la radiation solaire, tels que le *sunshine recorder* de Campbell, et ceux qui enregistrent les indications de deux thermomètres noir et brillant, placés dans le vide ; le compteur solaire de M. l'abbé Allégret, et la modification que lui a fait subir M. Frankland ([1]) pour en obtenir des déterminations précises. M. Knut Angström ([2]) a construit récemment un enregistreur basé aussi sur le principe du thermomètre différentiel, et qui indique la durée de l'insolation, l'intensité de la radiation à chaque instant et la somme de chaleur reçue dans un temps donné.

M. Hirn ([3]) a utilisé la distillation dans le vide d'un liquide volatil pour totaliser et déterminer la quantité de chaleur reçue par son instrument dans un temps donné.

J'ajouterai que M. le professeur d'Apples a construit à Lausanne, en 1880, un appareil très ingénieux pour l'en-

---

([1]) *Proceedings of the royal Society*, t. XXXIII, n° 10, 218, p. 331.

([2]) *Sur une nouvelle méthode de faire des mesures absolues de la chaleur solaire et de l'enregistrer.* Upsal, 1886 ; Société royale d'Upsal, 26 mai 1886.

([3]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. XCVIII, p. 324 ; 1884.

registrement de l'intensité de la radiation solaire. Cet appareil, dont M. d'Apples voulut bien me communiquer les premiers résultats, est une sorte de thermomètre différentiel à boules noircies, dont l'une est à l'ombre, et l'autre exposée au rayonnement solaire, à l'air libre, actionne par une transmission pneumatique et hydrostatique un style qui se meut suivant la génératrice d'un cylindre tournant et trace la courbe actinométrique. Ces courbes présentent des sinuosités assez fortes, que l'auteur attribue en partie à l'action directe du vent sur la boule insolée. Comme dans les appareils précédents, la masse relativement considérable du récepteur actinométrique tend à affaiblir les variations que l'on observerait si l'instrument était abrité de toute influence perturbatrice provenant des courants d'air.

CONSTRUCTION DE L'ÉLÉMENT ACTINOMÉTRIQUE.

La partie essentielle de mon actinomètre ([1]) est un élément thermo-électrique fer-cuivre, que j'ai remplacé plus tard ([2]) par un élément fer-maillechort dont la force électromotrice est à peu près double; chaque soudure a la forme d'un disque de 10^{mm} de diamètre, formé par deux disques de fer et de maillechort de $\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur, soudés à l'étain et fortement comprimés, pendant que la soudure est encore liquide, afin d'en éliminer la plus grande partie; l'interposition d'une très mince couche d'étain entre les deux disques n'altère en rien le pouvoir électrique de l'élément, d'après la loi de Becquerel. Chaque disque est prolongé par une étroite bande découpée dans la même feuille métallique, et qui

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 418; 1885.

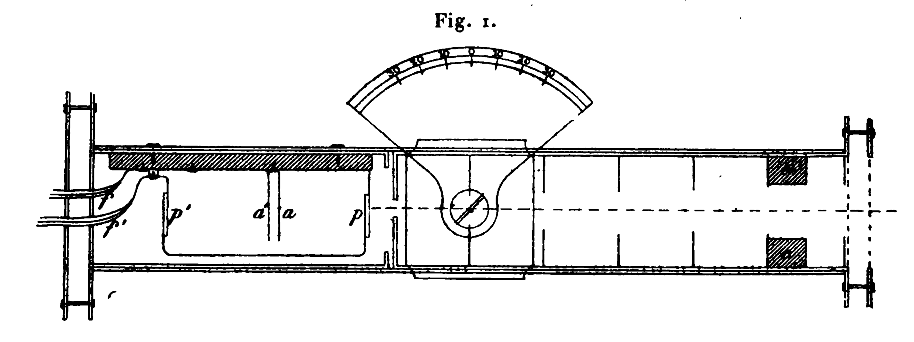
([2]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 123; 1887.

sert à établir les communications entre les soudures d'une part et le galvanomètre de l'autre, comme l'indique la *fig.* 1, où p, p' sont les deux soudures, et f, f' les deux fils.

La valeur en eau de chaque disque se déduit facilement de ses dimensions et des chaleurs spécifiques des deux corps qui le composent : leur poids est $0^{gr},333$ et leur valeur en eau, $0^{gr},034$; nous dirons plus loin comment on peut déterminer leur différence thermométrique, lorsque l'un d'eux est exposé à une source de radiations.

L'un des disques reçoit normalement la radiation solaire; l'autre, placé dans l'obscurité, est préservé de tout rayonnement pouvant émaner du premier par un double écran en aluminium (a, a, *fig.* 1) interposé. L'élément est fixé sur

Fig. 1.



une monture en ébonite, centrée dans l'axe d'un tube de laiton hermétiquement fermé à sa partie inférieure par un double diaphragme en laiton nickelé, à travers lequel passent les fils conducteurs; ceux-ci sont isolés par un tube de caoutchouc noir, non sulfuré [1].

Afin de préserver l'élément actinométrique de l'influence du vent, la radiation solaire est reçue sur le disque

---

(1) Sous l'influence de la chaleur, le caoutchouc sulfuré dégage des vapeurs qui sulfurent les fils conducteurs, altèrent leur résistance et ne tardent pas à en déterminer la rupture.

antérieur, après avoir été transmise à travers une série de diaphragmes en aluminium de $\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur, polis sur leur surface exposée au soleil et noircis sur la face opposée; ces diaphragmes, au nombre de sept dans mon appareil, sont percés d'orifices circulaires dont le diamètre varie de $16^{mm},5$ pour le plus éloigné, à 4^{mm} pour le plus rapproché de la pile; leurs centres sont équidistants sur l'axe de l'actinomètre, et leurs orifices sont disposés suivant les sections parallèles à la base d'un tronc de cône dont l'angle au sommet est de $5°40'$.

Cette disposition est analogue à celle qu'a adoptée M. Langley dans la construction de son bolomètre ([1]); elle est basée sur le principe des pistons libres des machines soufflantes et de la machine pneumatique à piston libre de M. Deleuil; le courant d'air qui s'engage successivement dans les diverses chambres y subit des remous qui diminuent progressivement sa vitesse jusqu'à l'annuler.

L'influence refroidissante du vent est entièrement détruite par cette disposition; en effet, tandis que pendant les journées calmes la courbe présente des oscillations prononcées, par les vents forts, au contraire, même lorsque leur vitesse varie brusquement, on obtient les courbes les plus régulières; le brassage énergique de l'atmosphère rend sa composition, et par suite son pouvoir absorbant, plus uniforme.

Le diamètre des ouvertures augmente avec leur distance au disque actinométrique; on évite ainsi les variations de la section droite du faisceau incident sur la pile, qui se produiraient dès que l'axe de l'actinomètre cesserait d'être rigoureusement centré sur le soleil, si tous les orifices avaient le même diamètre. La valeur de $5°40'$, que j'ai adoptée pour angle au sommet du tronc de cône

([1]) *The bolometer,* etc., p. 352.

du diaphragme, est supérieure au double de l'angle de 2°30′ dont se décentrerait l'actinomètre, si l'horloge qui le mène avait une avance ou un retard de dix minutes sur le temps solaire vrai; l'appareil fonctionnera donc encore dans de bonnes conditions, le décentrage fût-il de 2° à 3°, et l'effet de cette inclinaison sur la chaleur reçue par la pile est absolument négligeable, la loi du cosinus donnant, pour des incidences de 3°, des résultats identiques à ceux de l'incidence normale. Le tube en laiton qui porte la pile et celui qui contient les diaphragmes s'engagent à frottement dans un même tube de laiton nickelé qui constitue l'enveloppe de l'actinomètre, qui est montée équatorialement.

Dans ce but, ce tube est mobile autour d'un axe de rotation perpendiculaire à son axe et passant par son centre, muni d'une alidade qui se déplace sur un secteur divisé de 0° à 23° de part et d'autre de la direction équatoriale, afin de suivre le mouvement annuel de déclinaison du soleil; le tout est monté sur un axe dirigé suivant la ligne des pôles et muni d'une alidade qui se meut sur un cercle équatorial divisé en vingt-quatre heures, incliné sur l'horizon d'un angle égal au complément de la latitude du lieu.

L'appareil étant ainsi orienté, l'alidade du secteur fixée à la déclinaison du soleil et celle du cadran horaire à l'heure solaire vraie, l'axe de l'actinomètre est dirigé vers le centre du soleil, et s'y maintiendra toute la journée si l'on donne à l'alidade du cercle équatorial un mouvement angulaire uniforme de même vitesse et de même sens que celui du mouvement apparent du soleil.

Le centrage se vérifie de lui-même, l'actinomètre étant muni à son orifice d'un double diaphragme en laiton nickelé dont l'ombre se centre sur un double diaphragme identique, mais d'un diamètre un peu supérieur, placé à l'autre extrémité. Le tube actinométrique est ainsi

constamment à l'ombre et se met en équilibre dans toute son étendue avec la température de l'air ([1]).

L'élément actinométrique doit présenter à la radiation solaire la surface noircie du disque en maillechort; le reste de l'élément doit être verni, afin d'éviter sa détérioration par l'humidité de l'air; si, au contraire, on exposait la surface noircie du disque de fer, celui-ci ne tarderait pas à être oxydé et détruit, en raison de l'hygroscopicité bien connue du noir de fumée qui condense très facilement la vapeur d'eau, dès que la radiation solaire ne l'échauffe plus; la couche d'oxyde ainsi formée n'est pas visible, étant recouverte par le noir de fumée; elle est un obstacle à la transmission de la chaleur reçue, et l'on voit, avec le temps, les courbes se déprimer comme par une diminution de sensibilité: je n'ai rien observé de semblable avec le maillechort.

Enfin, il est nécessaire de renouveler de temps en temps la couche de noir de fumée, en raison de la couleur grise qu'elle finit par prendre en retenant les poussières de l'air. Cette opération se fait facilement en retirant de la monture le tube qui porte le couple, essuyant légèrement la surface noircie, et en la passant rapidement et à intervalles rapprochés sur la flamme d'une bougie, jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte noire bien uniforme. Le faisceau solaire ne doit couvrir qu'une partie de la surface du disque actinométrique: on évite ainsi les causes d'erreur qui résulteraient de l'introduction des rayons solaires, en arrière du disque, dans le tube actinométrique.

La température du disque dépend donc du rapport de sa surface à celle du faisceau incident; elle est uniforme pour tous les points de cette surface, en raison de la con-

---

([1]) L'actinomètre est muni à son orifice d'un bouchon de caoutchouc à large ouverture, *oo* (*fig.* 1), qui permet l'écoulement par un petit orifice latéral de l'eau qui peut y pénétrer (rosée, légères pluies) et s'oppose ainsi à son introduction dans le tube.

ductibilité du métal, mais surtout à cause du phénomène de Peltier. Supposons, en effet, qu'il y ait un excès quelconque de température de la partie insolée sur celle qui est dans l'ombre; un courant se propagera dans le disque, des points où le potentiel est plus élevé à ceux où il est le plus faible; la circulation de ce courant tend à refroidir les parties chaudes et à réchauffer les autres; la résistance d'un point à l'autre du disque étant négligeable, ces courants locaux passeront sans affaiblissement notable, et l'équilibre calorifique s'établira rapidement.

Un élément analogue à celui que je viens de décrire fut disposé dans une chambre fermée et recevait normalement le faisceau solaire réfléchi par le miroir d'un héliostat. Ce faisceau étant rendu convergent au moyen d'une lentille, je déplaçai celle-ci de sorte que le foyer principal tombât sur le centre du disque actinométrique; rapprochant ou éloignant la lentille du disque, la tache lumineuse s'étalait sur une surface de plus en plus considérable, sans que la déviation du galvanomètre fût notablement altérée; mais, dès que la lumière débordait le disque, la déviation diminuait de plus en plus.

Voici le résultat de l'expérience du 3 juin 1885, par un ciel d'une grande pureté :

Disque au foyer; déviation en millimètres de l'échelle...	467 mm
Surface presque entière du disque éclairée.............	469
Disque au foyer..	469
Surface en partie éclairée..............................	468

Il importe d'opérer rapidement, afin d'éviter l'influence des oscillations de la chaleur solaire, qui changeraient la déviation.

MOUVEMENT DIURNE DE L'ACTINOMÈTRE.

L'actinomètre ainsi monté équatorialement est fixé sur une dalle horizontale scellée sur un toit ou une terrasse, immédiatement au-dessus de la chambre noire où se fait

l'enregistrement; il est orienté de manière que l'axe normal au centre du cadran soit dirigé suivant l'axe du monde et fixé invariablement dans cette position. Le mouvement lui est communiqué par l'horloge de l'enregistreur, située dans la chambre noire, et qui est identique à celle qui est employée par M. Mascart (1) pour l'enregistrement photographique de l'électricité atmosphérique et du magnétisme terrestre. Nous nous sommes borné à faire prolonger la partie supérieure de la caisse de l'horloge, de manière qu'elle puisse recevoir le cadre photographique dans une position supérieure à celle de la fente d'admission de la lumière (nous verrons plus loin dans quel but), et à faire ajouter au mécanisme une roue d'angle qui communique à un arbre vertical qui traverse la paroi supérieure de la caisse un mouvement de rotation complet en un jour solaire moyen.

A cet axe s'articule, au moyen d'un joint universel, un tube léger en laiton, qui traverse le plafond de la chambre noire et vient s'articuler, au moyen d'un second joint universel, dans la boîte métallique placée au-dessous du cadran équatorial, à un axe vertical muni d'un engrenage conique qui communique à l'axe de l'actinomètre un mouvement de rotation d'un tour en un jour solaire moyen.

L'horloge remplit ainsi une double fonction : elle fait descendre le cadre photographique devant la fente horizontale, avec une vitesse de 1^{cm} à l'heure, et elle communique en même temps à l'actinomètre une vitesse angulaire égale au mouvement apparent du soleil. La différence entre le jour solaire vrai et moyen est trop faible pour influer sur l'exactitude des résultats; on règle tous les jours l'horloge sur le temps solaire vrai, au moyen d'un chronomètre solaire de Fléchet (1) fixé à demeure à côté

(1) On en trouvera la description dans le *Cours élémentaire d'Astronomie* de Delaunay.

de l'actinomètre, et en traçant tous les jours sur la feuille photographique des repères correspondant au temps solaire vrai.

Une caisse en zinc, mobile à charnières sur la dalle qui porte l'actinomètre, peut se rabattre et se fixer sur l'instrument par les temps couverts et pluvieux, et le mettre à l'abri de toute dégradation.

Cette disposition peut être modifiée lorsque la disposition des locaux ne permet pas l'installation de l'actinomètre immédiatement au-dessus de la chambre noire.

Dans ce cas, l'actinomètre est monté sur un mouvement équatorial constituant une horloge électrique; les fils conducteurs se rendent à un interrupteur calé sur l'un des mobiles de l'horloge de la chambre noire et établissent un contact toutes les dix minutes. Dans mon appareil, le contact est identique à celui que j'ai adapté à mon baromètre enregistreur [1] qui, pendant un service continu de douze années, n'a donné aucun faux contact; une pile de 4 leclanchés suffit à assurer son fonctionnement; le mouvement angulaire de l'actinomètre n'est plus uniforme, il est vrai, mais intermittent; il avance de 2° 30′ par dix minutes, et l'ouverture angulaire des diaphragmes, qui est de 3° de part et d'autre de la position moyenne, suffit à rendre impossible toute variation accidentelle de la section droite du faisceau solaire qui tombe sur l'élément [2].

Cette disposition, que nous avons adoptée dans notre premier appareil, a l'avantage de placer l'actinomètre dans une position quelconque par rapport à l'horloge, mais elle présente les inconvénients inhérents à l'emploi

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences* et *Lettres de Montpellier*, année 1875.

(2) Le mouvement électrique équatorial a été construit avec beaucoup de précision par la Société genevoise pour la construction d'inttruments de Physique.

des piles; nous préférons la disposition que nous venons de décrire.

DISPOSITION DU GALVANOMÈTRE.

Le courant produit par le couple actinométrique est transmis à un galvanomètre astatique de faible résistanee ($0^{ohm},935$ à 16°) au moyen d'un câble isolé de grande conductibilité ; la communication du couple au câble est assurée au moyen d'un câble très souple, isolé par un tube de caoutchouc non sulfuré ; ce câble a été obtenu en tressant les uns sur les autres trois fils de cuivre de $0^{mm},2$ de diamètre recouverts de coton; trois de ces câbles sont ensuite tressés en un seul, composé ainsi de neuf fils séparément isolés, puis dénudés et soudés par leurs extrémités, d'une part aux deux pôles du couple, d'autre part au câble qui conduit le courant au galvanomètre. Ce câble souple a une longueur suffisante pour que l'actinomètre puisse marcher deux à trois jours ; au bout de ce temps, on le déroule en faisant faire à l'actinomètre quelques tours en arrière. Le coton dont chaque fil est recouvert augmente la souplesse du câble, surtout s'il n'est pas fortement tressé.

La résistance de chaque fil de $0^{mm},2$ de diamètre étant $0^{ohm},645$ par mètre, celle du câble à neuf fils est de $0^{ohm},075$ par mètre, soit $0^{ohm},150$ pour les deux bouts de câble de 1^{m} chacun, ou $0^{ohm},255$ pour les 2^{m} de câble et l'élément, la résistance de celui-ci étant de $0^{omh},105$; et si celle du câble fixe est aussi très faible, on obtient une sensibilité plus que suffisante.

Il est essentiel de ne pas faire usage de serre-fils en laiton, car ils introduiraient, par suite des variations de température, des forces électromotrices parasites, et même d'entourer les soudures de coton et de les enfermer dans une boîte close placée à l'ombre.

Le galvanomètre est placé dans la chambre noire, sur

un support solide, en face de l'horloge; l'équipage mobile est muni d'un miroir plan devant lequel est fixée, dans la cage du galvanomètre, une lentille achromatique de $0^m,90$ de foyer.

Nous avons appliqué avec succès à l'actinomètre le mode d'enregistrement adopté par M. Mascart pour l'électricité atmosphérique et le magnétisme terrestre.

La lumière d'une lampe à gazogène, parallélisée par un système de lentilles, traverse une fente verticale éloignée de la lentille du galvanomètre d'une distance égale à sa longueur focale principale, soit $0^m,90$; après réflexion sur le miroir, elle donne naissance à une image verticale de même grandeur que la fente, que l'on reçoit sur la fente horizontale pratiquée sur la paroi postérieure de la caisse de l'horloge et derrière laquelle le mouvement d'horlogerie fait descendre un châssis photographique avec une vitesse de 1^{cm} à l'heure. Le point lumineux produit par l'intersection de l'image de la fente verticale avec la fente horizontale se déplace, par suite de la déviation de l'aiguille du galvanomètre, horizontalement sur le papier photographique et y trace ainsi la courbe actinométrique [1].

Le développement de l'épreuve se fait chaque soir, par les méthodes connues.

Mais les variations diurnes de la déclinaison et les perturbations produites par le mouvement d'objets en fer dans le voisinage de la chambre noire influent tellement sur la position d'équilibre de l'aiguille, que, le circuit étant ouvert, la ligne droite que devrait tracer le rayon lumineux sur le châssis en mouvement est remplacée par une courbe très irrégulière.

Nous avons essayé, mais sans succès, de faire usage d'un

---

[1] Nous employons pour cet usage le papier « extra-rapide » au gélatinobromure d'argent.

galvanomètre apériodique Deprez-d'Arsonval; mais la sensibilité fut trouvée insuffisante.

Nous avons réussi à éliminer cette cause d'erreurs qui compromettaient le succès de la méthode, en adoptant un dispositif analogue à celui du galvanomètre marin de M. Thomson ; mais, à l'épaisse armature de fer doux qui aurait dû entourer le galvanomètre, nous avons substitué un système d'enveloppes en tôle douce, brasées sur une génératrice, de manière à leur donner une épaisseur uniforme, sans bourrelets, ce qui est indispensable.

Le galvanomètre est calé sur une plate-forme en tôle douce, de 2^{mm} d'épaisseur sur $0^{m},50$ de diamètre ; il est entouré d'un cylindre de tôle de 1^{mm} d'épaisseur et de $0^{m},45$ de hauteur sur $0^{m},40$ de diamètre, muni d'une ouverture rectangulaire, en face du miroir du galvanomètre, de 2^{cm} de hauteur et d'une largeur suffisante pour laisser passer le rayon réfléchi dans ses positions extrêmes ; à l'intérieur de cette enceinte s'en trouve une seconde de même hauteur, mais de $0^{m},30$ de diamètre, munie d'une ouverture analogue placée en regard de celle de la première enveloppe. Le tout est recouvert d'une seconde plate-forme en tôle, identique à celle qui sert de support.

A travers deux ouvertures pratiquées dans la plate-forme supérieure, passent deux aiguilles d'acier aimantées, les pôles de nom contraire en regard, entourées de tubes de cuivre mobiles à frottement dans des bouchons, aux deux extrémités d'un diamètre de $0^{m},25$ de longueur.

En orientant convenablement la plate-forme supérieure, on donne au système astatique l'orientation nécessaire pour que son miroir projette sur l'enregistreur l'image de la fente, et, en abaissant convenablement les aiguilles, on fait varier la force directrice de manière à obtenir la sensibilité voulue qui est donnée par la durée d'une oscillation. Dans mon appareil, l'angle des positions extrêmes

de l'aiguille est de 5° seulement, et ce n'est qu'à partir de 7° que l'erreur commise en prenant la tangente de la déviation au lieu de l'arc affecte le chiffre des millièmes.

Les lignes de force du champ magnétique terrestre coupent la première enveloppe de tôle, en y déterminant deux faibles pôles magnétiques diffus ; si cette enveloppe était seule, son intérieur serait traversé par un système de lignes de forces produisant un champ beaucoup plus faible que le champ terrestre, et donnant au système mobile une orientation sujette aux mêmes causes d'erreur, mais bien affaiblies ; la seconde enveloppe intercepte ce nouveau champ, et le champ magnétique intérieur est tellement affaibli qu'il devient négligeable en présence de celui qui résulte de l'action des aiguilles directrices.

Des goupilles en laiton fixées sur les deux plates-formes assurent l'invariabilité de position des deux enveloppes.

Les enceintes et les plates-formes doivent être recuites, et il est essentiel d'éviter tout contact, même momentané, d'un corps aimanté : on déterminerait ainsi des pôles diffus qui agiraient sur le système astatique et qui ne se modifieraient qu'avec beaucoup de lenteur.

Avec les deux enveloppes on photographie, en circuit ouvert, des lignes de zéros d'une rectitude parfaite, dont l'invariabilité se maintient malgré le voisinage de plusieurs enregistreurs électromagnétiques qui fonctionnent dans une pièce voisine. L'appareil une fois réglé conserve son invariabilité, de sorte qu'il n'est plus nécessaire d'y toucher. Nous pensons qu'une disposition de ce genre serait utilement adaptée aux galvanomètres qui servent aux mesures électriques, dans lesquels le zéro subit des variations continuelles.

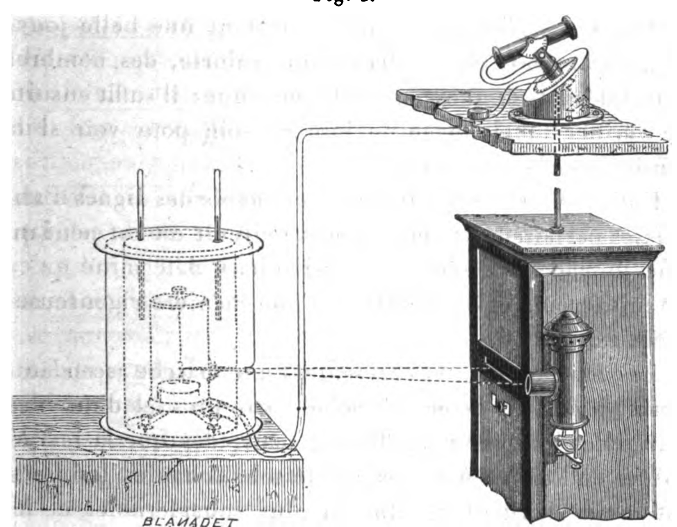
La disposition générale de l'enregistreur est représentée sommairement par la *fig.* 2. L'appareil a été construit avec beaucoup de soin par MM. Duboscq et Pellin.

Pour mettre l'appareil en expérience, on règle la veille

au soir l'actinomètre à la déclinaison du Soleil au midi du jour suivant; on s'assure que l'alidade du cercle horaire est bien à l'heure solaire vraie, et l'on relève le cadre à une hauteur telle que la partie inférieure de la feuille



Fig. 2.



photographique se présente devant la fente horizontal deux ou trois heures avant le lever du Soleil; des repères tracés sur la boîte permettent d'y arriver facilement; on obtient ainsi, avant le lever du Soleil et après son coucher, l'axe des abscisses ou la ligne du zéro.

ÉTALONNAGE DE LA COURBE.

La courbe obtenue, il est nécessaire de connaître la valeur de l'ordonnée correspondant à une calorie.

Il suffit, pour cela, de faire une détermination absolue au moyen d'un actinomètre étalonné en calories, et de repérer sur la courbe l'ordonnée correspondante, en pré-

sentant un instant devant la fente une bougie allumée ; on aura, au développement, une ligne de repère dont la position donnera l'heure de l'observation.

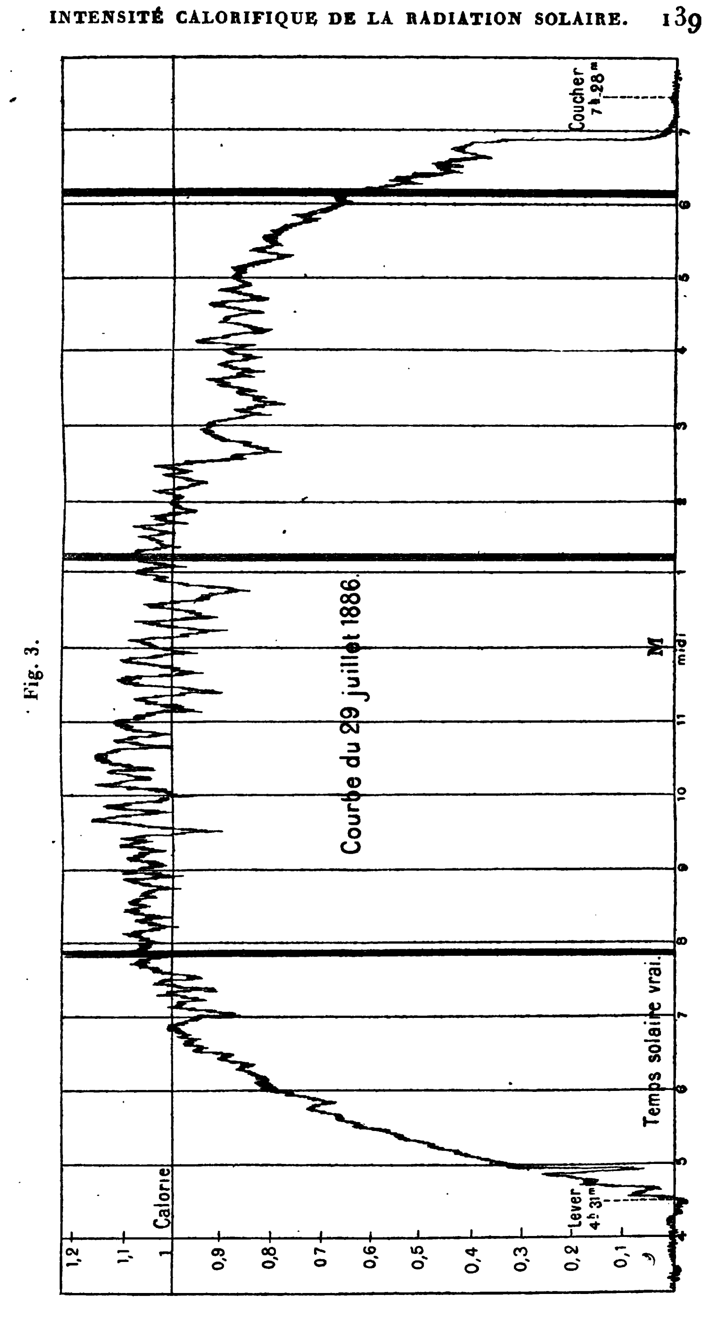
Il est préférable de faire cet étalonnage dans la matinée, avant que l'élévation de température de l'air ait commencé à faire osciller la courbe ; si l'on répète cet étalonnage à plusieurs reprises pendant une belle journée, on obtient, pour valeur d'une calorie, des nombres peu différents dont on prend la moyenne ; il suffit ensuite de vérifier l'étalonnage de loin en loin pour voir si la sensibilité n'a pas varié.

Enfin, il est bon de tracer quelquefois des lignes d'abscisses parfaitement rectilignes en circuit ouvert pendant une journée ; le zéro est ainsi mieux déterminé qu'en circuit fermé, et on l'obtient d'une manière rigoureusement exacte.

Les courbes obtenues présentent une marche ascendante assez rapide au lever du Soleil ; par un ciel d'un bleu pur, elles sont assez régulières ; mais, dès que la température de l'air s'élève, dès que le sol s'échauffe, les oscillations deviennent de plus en plus considérables et les valeurs maxima sont généralement atteintes de 10^h30^m à 11^h30^m, selon les saisons. Vers midi, on observe presque toujours une dépression de la courbe ; celle-ci se relève ensuite, s'abaisse lentement d'abord, rapidement ensuite, au coucher du Soleil. Généralement, les courbes ne sont pas symétriques de part et d'autre de l'ordonnée de midi vrai : la courbe du matin est plus régulière, ses ordonnées sont plus fortes et ses oscillations moindres qu'après midi.

La *fig.* 3 est la reproduction exacte de la courbe du 29 juillet 1886 ; elle montre la marche ordinaire de la radiation par une belle journée ; on y voit trois lignes de repérage du temps. Assez rarement la courbe est symétrique et peut alors être calculée ; c'est surtout en hiver,

Fig. 3.


Courbe du 29 juillet 1886.
Temps solaire vrai.
Calorie
Lever 4h 31m
Coucher 7h 28m
M
midi
1,2
1,1
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
4
5
6
7
8
9
10
11
1
2
3
4
5
6
7

au commencement du printemps ou vers la fin de l'automne, que l'on peut obtenir de pareilles courbes. Les circonstances les plus favorables, à Montpellier, sont : une température assez basse, une gelée blanche le matin, un vent de nord-ouest un peu fort et une grande pureté du ciel. Un ciel voilé ou d'un bleu grisâtre est très défavorable ; mais un ciel bleu foncé, avec quelques cumulus d'un blanc éclatant et à bords nettement découpés, est particulièrement favorable.

J'ai aussi fait usage d'une méthode d'observation encore plus précise, mais qui nécessite, comme le bolomètre, l'emploi d'un courant rigoureusement constant [1] ; elle conduit, du reste, aux mêmes résultats.

Le courant d'un élément Daniell, de force électromotrice égale à $1^{\text{volt}},07$ et de résistance intérieure égale à $5^{\text{ohms}},5$, traverse le fil de maillechort d'un potentiomètre, dont la longueur égale 1^{m} et la résistance $0^{\text{ohm}},225$, et une boîte sur laquelle j'ai pris une résistance de $996^{\text{ohms}},4$. L'intensité du courant qui traverse le circuit est

$$\frac{1,07}{5,5+0,226+996,4} = 0^{\text{amp}},001067$$

et la différence du potentiel aux extrémités du fil

$$0,226 \times 0,001067 = 0^{\text{volts}},000241.$$

La différence de potentiel entre deux points distants de 1^{cm} sur le fil du potentiomètre sera donc $2^{\text{microvolts}},41$.

Cette différence se maintient constante, si l'on a soin d'éviter les variations brusques de température et les forces thermo-électriques parasites aux points de contact.

J'ai déterminé, au moyen de ce dispositif, la différence de potentiel aux pôles de l'élément actinométrique pour une différence de température de 1°.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CIV, p. 1231 ; 1887.

Un élément identique à celui de l'actinomètre a été recourbé de manière à immerger chacun des disques dans deux petits calorimètres remplis de pétrole, munis de deux thermomètres rigoureusement comparés ; les disques étaient courbés cylindriquement, de manière à s'adapter sur la surface des thermomètres.

L'un des pôles de l'élément était relié à l'un des fils d'un galvanomètre Thomson ; le second fil du galvanomètre et le second pôle de l'élément étaient mis en relation avec des touches mobiles qui pouvaient être abaissées sur divers points du fil du potentiomètre, en opposition de potentiels, et dont la distance peut être déterminée à $\frac{1}{10}$ de millimètre près. Une différence de température était établie entre les deux calorimètres en plongeant dans l'un d'eux une tige métallique légèrement chauffée, qui servait d'agitateur. L'équilibre thermométrique étant obtenu et les connexions établies, le galvanomètre était ramené au zéro par un écartement convenable des deux contacts ; cette distance servait à déterminer le potentiel correspondant à la différence thermométrique des deux pôles.

En abandonnant l'appareil à lui-même, en ayant soin d'agiter le liquide des deux calorimètres, la température diminuait lentement dans le calorimètre chauffé et s'élevait faiblement dans l'autre, à cause du réchauffement produit par l'effet Peltier. On constate ainsi que la différence de potentiel varie proportionnellement à la différence thermométrique, celle-ci ayant été comprise, dans mes expériences, entre $2°,70$ et $0°,66$; la longueur du fil correspondant à une différence de $1°$ étant $9^{cm},67$, le potentiel était $9,67 \times 2^{microvolts},41 = 23^{microvolts},3$. Or M. Tait (¹) a trouvé ce potentiel égal à $22^{microvolts},12$. Cette différence s'explique, si l'on remarque que le maillechort n'est pas un alliage de composition constante et

(¹) *Proceedings of the royal Society of Edinburgh*; 1871-1872.

que l'ohm dont j'ai fait usage est l'ohm légal de $1^m,06$ de mercure à zéro.

Avec les piles fer-cuivre, ce potentiel n'était que de 12 microvolts, c'est-à-dire environ moitié moindre. Il y a avantage à employer l'élément fer-maillechort; car, pour une même différence de température et pour obtenir une même déviation, c'est-à-dire pour des courbes de même amplitude, il faut doubler l'intensité du champ magnétique en abaissant les aiguilles directrices; le couple d'orientation devenant plus fort, les causes de perturbation qui pourraient faire varier le zéro sont ainsi diminuées.

Par la méthode que je viens d'indiquer, j'ai fait des observations actinométriques relatives avec plus de précision encore, puisque, par la méthode de réduction à zéro, l'influence des variations de conductibilité du circuit est annulée et que l'on peut, en diminuant l'intensité des courants de la pile et en augmentant la sensibilité du galvanomètre, obtenir telle sensibilité que l'on veut. Ici encore, j'ai constaté que le contact du potentiomètre doit être incessamment déplacé, pour faire équilibre aux variations continuelles de la radiation.

Enfin, la méthode se prêterait à l'enregistrement au moyen d'un crayon actionné par un train différentiel, comme dans les enregistreurs de M. Rédier; il suffirait de rendre le mouvement du crayon solidaire de celui du potentiomètre et d'actionner le volant du train par un électro-aimant dont le circuit est ouvert ou fermé par un galvanomètre faisant fonction de relai; mais la difficulté d'établir ou d'interrompre le courant par le mouvement de l'aiguille d'un galvanomètre très sensible m'a fait ajourner la réalisation d'un enregistreur de ce genre.

J'ai appliqué la même méthode à la détermination approchée des différences thermométriques des soudures de l'actinomètre enregistreur; celui-ci fonctionnant par la

méthode ordinaire, il suffit de remplacer le galvanomètre enregistreur par le potentiomètre. Sachant qu'une différence de 1° correspond à $23^{\text{microvolts}},3$, on calculera facilement la différence de température des soudures.

J'ai ainsi trouvé que, pour une intensité calorifique de la radiation égale à 1^{cal}, la différence thermométrique est 0°,60 ; elle n'atteint donc pas 1° par les plus fortes intensités et elle est même inférieure à ces valeurs lors de l'enregistrement par la photographie, puisque le passage du courant tend encore à diminuer la différence des températures.

La loi de Newton sur la proportionnalité des vitesses de refroidissement et des excès thermométriques est donc rigoureusement applicable, ainsi que la loi de proportionnalité des potentiels à ces mêmes excès; ces deux conditions assurent donc la proportionnalité des ordonnées de la courbe enregistrée aux intensités calorifiques qu'elles servent à déterminer.

Les fluctuations incessantes de l'intensité de la radiation solaire nous montrent que les déterminations actinométriques, pour être exactes, doivent être faites dans le moindre temps possible. Si nous considérons, avec M. Langley (1), que le défaut d'homogénéité de l'atmosphère a pour effet de déprimer la valeur de la radiation, comme le feraient des nuages qui s'interposeraient entre le Soleil et l'instrument d'observation, on voit immédiatement que ce sont les *maxima* de radiation qui ont le plus d'importance, et qu'au lieu de chercher à tracer une courbe moyenne, on se rapprochera bien plus de la vérité en traçant la courbe qui passe par les maxima de radiation.

On voit donc à quelles causes d'erreur on est exposé si l'on se borne aux observations intermittentes qui donnent

(1) *Researches on solar heat*, etc., p. 20.

une moyenne de l'intensité pendant la durée d'observation; cette durée, qui avec le pyrhéliomètre de Pouillet est de cinq minutes, n'est que d'une minute avec mon actinomètre, et cette valeur est encore trop élevée. On voit aussi que la méthode *statique,* qui consiste à observer l'état stationnaire d'un thermomètre exposé à la radiation, ne donne qu'une sorte de moyenne dans laquelle disparaissent les maxima, si importants à noter. Le réservoir thermométrique, en raison de sa masse, fonctionne comme un volant de chaleur qui uniformise les variations rapides d'intensité et substitue à la notion précise des maxima la notion vague d'une moyenne entre des valeurs élevées que l'on doit chercher à saisir et des dépressions qui ne sont que des accidents atmosphériques.

Dans une seconde Partie, j'indiquerai la méthode de calcul des courbes actinométriques et les principaux résultats que j'ai obtenus par la méthode d'enregistrement.

Ces résultats ne sont applicables qu'à la station dans laquelle ils ont été obtenus; il serait désirable que des observations analogues fussent faites dans des stations variées : c'est dans le but de faciliter ces recherches à d'autres observateurs que j'ai indiqué avec quelques détails les dispositions dont une expérience de près de trois années m'a démontré l'efficacité.

Ce travail a été fait à l'École nationale d'Agriculture de Montpellier, dont le Directeur, M. Foex, a bien voulu mettre à ma disposition les locaux et le matériel nécessaires, et avec le concours dévoué de M. Houdaille, qui s'est chargé d'assurer la marche régulière de l'appareil. Qu'il me soit permis de les en remercier ici.

Montpellier, 26 décembre 1887.

CONSIDÉRATIONS SUR CERTAINES THÉORIES RELATIVES A L'ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE;

PAR M. EDLUND,
Professeur de Physique à l'Académie royale des Sciences de Suède.

---

1. Les recherches qui ont été faites pour déterminer les modifications du potentiel de l'électricité atmosphérique avec celles de la distance au-dessus de la surface de la terre ont démontré qu'il augmente avec la hauteur. Cette propriété paraît lui être caractéristique, et elle existe en permanence dans les conditions normales. Quoique la grandeur de cette augmentation varie avec le lieu et le temps, elle se produit néanmoins toujours quand elle ne subit l'action d'aucune force perturbatrice. Elle doit, par conséquent, être en connexion avec la nature de l'électricité atmosphérique et le mode de sa production. Il m'a donc paru qu'il y aurait de l'intérêt à examiner jusqu'à quel point il est possible de l'expliquer d'une manière satisfaisante d'après les diverses théories qui ont été formulées pour l'électricité atmosphérique.

Les observations relatives à l'électricité atmosphérique ont eu lieu d'après deux procédés essentiellement différents.

Le premier consiste à dresser une pointe de métal isolée dans l'air et à conduire de cette pointe un fil métallique, également isolé, à l'électromètre qui doit servir à la mesure du potentiel électrique. On remplace avec avantage la pointe métallique par un fil de soufre ou par une lampe, l'un et l'autre allumés, ou aussi par tout autre objet servant au même but, mis en ce cas, à l'aide d'un conducteur isolé, en relation avec l'électromètre. Celui-ci indique alors, dans la plupart des cas, si le ciel est suffisamment

libre de nuages, de l'électricité positive dont le potentiel varie avec la hauteur de la pointe ou du corps allumé au-dessus de la surface de la terre. Au lieu de pointes ou d'objets allumés, on a, comme chacun le sait, généralement commencé à se servir, pour le même but, de « collecteurs à eau ». De même que dans les cas précédents, on obtient aussi de cette façon de l'électricité positive dans l'électromètre.

La seconde méthode d'observation de l'électricité atmosphérique consiste en l'installation d'une boule de métal isolée à la hauteur dont on veut déterminer le potentiel électrique. On met un instant la boule en communication électrique avec la terre; puis, la conduite avec la terre supprimée, on descend la boule isolée et on la relie à l'électromètre, qui, dans les conditions normales, donne de l'électricité négative. Ces deux méthodes électrométriques fournissent les mêmes résultats par rapport à l'espèce d'électricité qui est attirée à la terre. Quand on se sert d'une pointe de métal, d'un corps allumé ou d'un autre objet dans le même but, l'électricité positive descend dans l'électromètre et l'électricité négative sort par la pointe ou par la flamme ; si c'est une boule de métal que l'on met en relation électrique avec la terre, l'électricité positive descend aussitôt à la terre, l'électricité négative reste seule dans la boule et se mesure ensuite à l'aide de l'électromètre. Je crois devoir insister spécialement, en vue de l'exposé qui va suivre, sur la circonstance que l'électricité qui se produit dans la boule ou qui descend de la pointe n'est pas obtenue par communication directe de la couche d'air électrique qui les entoure immédiatement, mais qu'elle est produite par l'influence de l'électricité qui se trouve à distance, aussi bien à la surface de la terre que dans l'air. L'effet de cette influence diminuant à mesure que la distance augmente, il ne s'exercera naturellement pas d'une manière sensible si la distance est suf-

fisamment grande. M. Mascart, entre autres, a démontré en outre, par des expériences directes [1], que la eharge est réellement provoquée, ici, par influence.

2. Pour expliquer les phénomènes électriques de l'atmosphère, Peltier, auquel se joignirent Lamont et d'autres physiciens, supposa que la terre est chargée d'électricité négative, qu'elle garde sans modification sa quantité d'électricité et que l'air atmosphérique est par lui-même neutre au point de vue électrique. Or, si l'on établit une pointe de métal dans l'air et qu'on la mette en communication avec l'électromètre, le fluide électrique se décompose à la pointe, le fluide positif passe à l'électromètre et le négatif s'échappe par la pointe mentionnée. L'électromètre donne par conséquent, ici, des déviations électropositives.

Si l'on considère la terre comme une sphère dont la surface est électroconductrice, son électricité négative devra se trouver uniformément répartie sur toute la surface. La faible différence potentielle qui peut exister entre des points différents, et qui produit les courants terrestres, n'a pas besoin d'être prise ici en considération. Si l'on désigne par $-\mathrm{M}$ la quantité d'électricité contenue dans la terre, par R le rayon de cette dernière, et par h la distance de la surface de la terre au point dont il s'agit de déterminer le potentiel, le potentiel V de ce point sera $\frac{-\mathrm{M}}{\mathrm{R}+h}$, et la différentielle, ou la force avec laquelle l'unité électrique positive de ce point sera poussée vers la surface de la terre, sera $\frac{d\mathrm{V}}{dh} = \frac{\mathrm{M}}{(\mathrm{R}+h)^2}$.

La force diminue, par conséquent, quand h croît; ou, comme h est infiniment petit par rapport à R, on peut considérer la force comme constante. Or, les observations montrant qu'elle augmente avec h, l'opinion de Peltier ne peut, par conséquent, pas être correcte.

---

(1) *Comptes rendus*, XCV; 1882.

3. Exner se rattache à la manière de voir de Peltier, que la terre possède une quantité invariable d'électricité négative ; il estime cependant, en même temps, que cette électricité ne reste pas *in toto* à la surface de la sphère, et qu'une partie en est entraînée dans l'atmosphère avec la vapeur d'eau enlevée à la terre par l'évaporation ([1]). Cette supposition se trouve, toutefois, en contradiction avec les observations qui ont été faites et desquelles il résulte que l'électricité ne suit pas le gaz d'eau qui s'élève d'une surface d'eau électrisée. Blache ([2]) a démontré ce fait par des expériences. Même quand il communiquait à l'eau un potentiel électrique considérable, à l'aide d'un électrophore, la vapeur d'eau n'entraînait avec elle aucune électricité. Exner s'est livré lui-même à des expériences à cet égard, et il a trouvé que le gaz d'eau provenant d'une surface d'eau électrisée est neutre au point de vue électrique. Il considère, toutefois, les résultats de son expérience comme peu sûrs, par suite d'erreurs inévitables d'observation. En revanche, des vapeurs d'alcool ou d'éther électrisées se montrèrent entraîner de l'électricité avec elles. Exner suppose, pour cette raison, que la vapeur d'eau qui s'élève de la surface électrique de la terre entraîne, à l'instar de la vapeur d'alcool et d'éther, de l'électricité dans l'atmosphère, et il base là-dessus son explication des phénomènes qui se rattachent à l'électricité atmosphérique. L'examen qui va suivre montrera toutefois que cette explication ne peut pas non plus être correcte.

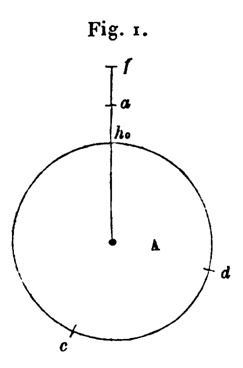
Nous supposons des mesures de l'augmentation de l'électricité atmosphérique avec la hauteur au-dessus de la terre opérées dans des conditions normales, en pleine campagne, avec vue libre de tous les côtés; nous posons en outre qu'une partie de l'électricité négative qui

([1]) *Repertorium der Physik*, t. XXII, p. 412 et 451.
([2]) *Wied. Ann.*, t. XIX; 1883.

se trouve dans la terre a été entraînée par la vapeur d'eau dans l'atmosphère.

Représentons la terre par A (*fig.* 1), et par *a* le

Fig. 1.



point au-dessus de la terre dont on désire trouver le potentiel électrique. Si maintenant toute la quantité — M d'électricité est répartie uniformément à la surface de la terre, le rayon terrestre R et la distance verticale du point *a* à la surface de la terre *h*, le potentiel sera égal à $\frac{-M}{R+h}$. Or, une partie de M se trouve au-dessus de la surface de la terre ; mais pour les parties de cette surface fortement éloignées de *a*, comme par exemple en *c* et en *d*, cette circonstance ne peut pas exercer une influence appréciable sur la grandeur du potentiel, vu que la distance considérable de l'électricité à *a* est sensiblement la même, que l'électricité soit située dans l'air ou à la surface de la terre. On n'a, par conséquent, besoin de fixer son attention que sur le fait qu'une partie *m* de l'électricité des environs du point d'observation se trouve dans l'atmosphère. Or *m* ne constitue évidemment qu'une partie excessivement petite de M. Le potentiel de la quantité restante d'électricité $(M - m)$ sur l'unité électrique positive en *a*, soit $\frac{-(M.-m)}{R+h}$, ne se différencie, par conséquent, que d'une

très petite quantité du potentiel qui s'obtiendrait si la quantité totale d'électricité de la terre continuait à rester à la surface de celle-ci. Pour des hauteurs insignifiantes du point a par rapport au rayon de la terre, le potentiel de la quantité mentionnée d'électricité peut donc être considéré comme constant et comme indépendant de la hauteur du point. La force avec laquelle cette quantité d'électricité tend à conduire verticalement vers la surface de la terre l'unité électrique positive qui se trouve au point a sera, par conséquent, égale à $\frac{M-m}{(R+h)^2}$.

Suivant Hann (¹), l'élasticité de la vapeur d'eau à des hauteurs différentes au-dessus de la surface de la terre peut être exprimée par la formule

$$p_h = p_0(1 - 0,246\,h + 0,01569\,h^2),$$

où h désigne la hauteur calculée avec 1000 mètres comme unité, et p_h et p_0 l'élasticité de la vapeur à la hauteur h et à la surface du sol. Pour des hauteurs moins considérables, on peut, par conséquent, admettre avec Exner que l'élasticité diminue proportionnellement à l'augmentation de la hauteur.

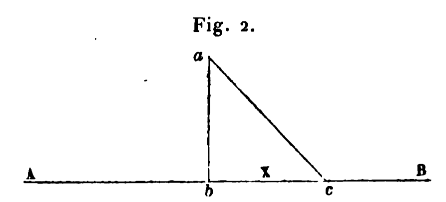
La densité de l'électricité étant proportionnelle à la densité de la vapeur d'eau, la formule mentionnée peut aussi servir à exprimer la première, si l'on fait désigner à p_h et à p_0 la densité électrique, ou, ce qui revient au même, la quantité d'électricité par unité de surface, à la hauteur h et à la surface de la terre. Si β désigne un coefficient et h la hauteur, on aura comme expression de la densité électrique, à des hauteurs différentes au-dessus de la terre, $p_h = p_0(1 - \beta h)$.

Avant d'aller plus loin, nous sommes d'abord forcé de prouver la thèse suivante. Nous supposons l'électricité

(¹) *Zeitschrift für Meteorologie* t. IX; 1874.

négative uniformément répartie sur une surface plane d'une grande extension, et nous en calculons l'influence sur l'unité de l'électricité positive en un point situé au-dessus du milieu du plan, à la distance h de ce dernier. Représentons le plan en question par AB (*fig.* 2); dési-

Fig. 2.



gnons par a le point où l'unité d'électricité positive est située, et par conséquent $ab = h$. Un élément de la surface situé en c, à la distance x de b, pourra donc s'exprimer par $x\,d\vartheta\,dx$, si ϑ désigne l'angle qu'un plan passant par ab décrit avec le plan des coordonnées. Si $-\mu$ désigne la densité de l'électricité, l'élément contiendra la quantité d'électricité $-\mu x\,d\vartheta\,dx$. En divisant cette expression par le carré de la distance et en la multipliant par le cosinus de l'angle bac, on obtient, pour expression de la force avec laquelle l'électricité de l'élément mentionné tend à conduire l'électricité positive du point a à b,

$$\frac{-\mu h x\,d\vartheta\,dx}{(h^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Si l'on intègre cette expression entre les limites $\vartheta = 0$ et $\vartheta = 2\pi$, on obtient, pour l'effet d'un anneau élémentaire ayant le rayon x, $\frac{-2\pi\mu h x\,dx}{(h^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}}$, et, en intégrant de nouveau entre les limites $x = 0$ et $x = X$, on reçoit, pour l'effet d'un plan ayant le rayon X_1,

$$-2\mu\pi\left[1 - \frac{h}{(h^2 + X^2)^{\frac{1}{2}}}\right].$$

Si, par conséquent, le plan possède une extension assez

grande pour que h soit négligeable en comparaison de X, on peut considérer la force comme indépendante de h. Elle sera alors égale à 2π multipliés par la densité électrique.

Ce qui vient d'être prouvé pour un plan n'est pas moins applicable à une couche d'une certaine épaisseur, dans laquelle l'électricité possède une densité égale sur chaque surface parallèle à la surface fondamentale de la couche. Par contre, la densité peut varier de l'une de ces surfaces à l'autre sans que le mode de calcul en devienne inemployable. C'est ce qu'il est facile de démontrer par la circonstance que l'on peut se figurer la couche dans son ensemble composée de couches infiniment minces parallèles à la surface fondamentale. Comme l'on peut admettre que l'électricité est uniformément répartie dans chaque couche, la preuve est applicable à chacune d'elles séparément et, par conséquent, aussi à leur somme.

Nous allons maintenant faire servir cette thèse à l'explication de la théorie qu'Exner a donnée de l'électricité atmosphérique.

Nous avons supposé plus haut que les observations ont lieu dans un lieu ouvert, sans hauteurs ni dépressions considérables. Par rapport à la grandeur du rayon terrestre, la surface de la terre autour du lieu d'observation peut alors être considérée comme un plan, et de la même façon les couches d'air qui se trouvent sur ce plan être censées limitées par des surfaces planes horizontales. La quantité d'électricité contenue dans ces couches étant, selon la manière de voir d'Exner, directement proportionnelle à la quantité de la vapeur d'eau qui s'y trouve, cette quantité devra diminuer avec la hauteur de la couche au-dessus de la surface de la terre. Nous supposons maintenant que le point à explorer soit en a (*fig.* 1), à quelques mètres seulement au-dessus de la surface terrestre, et qu'il soit ensuite transporté en f, à une plus grande distance de cette même surface. L'électricité de la couche

d'air qui se trouve *en dessous* d'un plan horizontal passant par le point a tend à attirer l'unité d'électricité positive au point a vers la terre, de la même façon que l'électricité restée à la surface de la terre; car, suivant la supposition d'Exner, ces deux quantités d'électricité sont négatives. L'électricité négative contenue dans la vapeur d'eau *au-dessus* du plan horizontal tiré par a tend, au contraire, à éloigner l'électricité positive en a de la surface de la terre. Ces deux forces agissent, par conséquent, en sens inverse.

La densité de l'électricité au point a, à la hauteur h_0 de la surface de la terre, est, suivant ce qui a été dit, $p_0(1-\beta h_0)$, mais, par contre, $p_0(1-\beta h_0+\beta h)$ entre le point a et la surface terrestre à la distance h du premier. Comme l'on suppose que h_0 est insignifiant par rapport à X, l'action, sur l'unité électrique au point a, des plans situés entre la surface de la terre et le plan horizontal tiré par a, peut être considérée comme indépendante de la distance du point a. On obtient de la sorte, pour expression de l'influence sur l'unité électrique, au point a, de la quantité totale d'électricité qui se trouve entre la surface de la terre et le plan mentionné passant par a, la formule

$$2\pi p_0 \int_{h=0}^{h=h_0} (1-\beta h+\beta h)\,dh = 2\pi p_0 h_0 \left(1-\frac{1}{2}\beta h_0\right).$$

Cette formule fait voir que l'influence en question augmente à mesure que s'accroît la hauteur h_0.

D'après ce qui précède, la force exercée sur l'unité d'électricité positive au point a par l'électricité restée dans la surface de la terre peut s'exprimer par $\frac{M-m}{(R+h_0)^2}$, et h_0, étant excessivement petit par rapport à R, on peut considérer cette force comme constante et indépendante de h_0.

On aura par conséquent, pour les forces qui tendent à attirer l'unité électrique positive du point a vers la surface de la terre, l'expression

$$\frac{M - m}{(R + h_0)^2} + 2\pi p_0 h_0 \left(1 - \frac{1}{2}\beta h_0\right),$$

dont la valeur augmente avec la hauteur du point au-dessus de la surface de la terre.

Quant à la quantité d'électricité négative qui se trouve dans l'atmosphère au-dessus du plan horizontal tiré par a, cette électricité agit dans une direction inverse. L'électricité en question tend à éloigner de la surface de la terre l'électricité positive qui se trouve au point a, et elle réagit par conséquent contre la force exprimée par la formule donnée plus haut. Naturellement, l'effet d'une quantité donnée d'électricité sur l'unité au point a diminue à mesure que la distance est plus grande. Nous supposons qu'il se produit un effet sensible jusqu'à une certaine distance du point a égale à H. Or, comme H ne peut être négligé en comparaison de X, il faudra faire servir la formule complète au calcul. L'effet de la quantité d'électricité qui se trouve au-dessus du plan horizontal passant par le point a sera évidemment

$$2\pi p_0 \int_{h=0}^{h=H} (1 - \beta h_0 - \beta h) \left[1 - \frac{h}{(X^2 + h^2)^{\frac{1}{2}}}\right] dh,$$

dont l'intégrale entre les limites indiquées est

$$2\pi p_0 \left\{ (1 - \beta h_0)\left[X + H - (X^2 + H^2)^{\frac{1}{2}}\right] \right.$$
$$\left. - \frac{\beta}{2} H^2 + \frac{\beta}{2} H (X^2 + H^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{\beta X^2}{2} \log \left[\frac{H}{X} + \left(\frac{X^2 + H^2}{X}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \right\}.$$

Comme $X + H$ est plus grand que $(X^2 + H^2)^{\frac{1}{2}}$, et que βh_0 est toujours inférieur à 1, le premier terme est tou-

jours positif et décroît à mesure que l'on augmente h_0. Désignons, pour abréger, par $2\pi p_0 F(h_0)$ l'effet de la couche d'air située au-dessous du point a, et par $2\pi p_0 F_1(h_0)$ l'effet de la couche située au-dessus de ce même point, expressions dont la première croît et dont l'autre décroît quand on augmente h_0. Nous aurons, en ce cas, comme expression de l'effet total exercé sur l'unité de l'électricité positive au point a,

$$\frac{M - m}{(R + h)^2} + 2\pi p_0[F_0(h_0) - F_1(h_0)].$$

La théorie d'Exner s'accorde donc parfaitement avec l'expérience que le potentiel de l'électricité atmosphérique augmente avec la hauteur au-dessus de la surface de la terre.

L'augmentation du potentiel quand on se transporte de h_0 en un point h_1 situé plus haut sera, le premier terme de l'expression précédente pouvant être considéré comme constant,

$$2\pi p_0[F_0(h_1) - F_0(h_0) - F_1(h_1) + F_1(h_0)].$$

Cette différence est ainsi proportionnelle à la densité de la vapeur d'eau, et par conséquent, si le temps est clair, en général plus grande en été qu'en hiver. Or, cette déduction de la théorie est en contradiction complète avec ce que nous apprennent les observations (1).

(1) Il n'existe aucune raison de supposer que la charge électrique de la vapeur d'eau soit plus grande à telle saison qu'à telle autre. Une charge différente de ladite vapeur ne pourrait provenir que de la variation avec les saisons de la densité électrique à la surface de la terre. Or, d'après la supposition admise, toute la quantité d'électricité qui se trouve dans la terre et dans l'atmosphère réunies est constante, et l'on doit aussi considérer comme constante la partie qui existe dans l'atmosphère. En effet, si l'évaporation est forte dans une localité (pendant l'été de cette dernière), elle est simultanément faible dans une autre localité (celle-ci ayant l'hiver pendant le même temps). La somme de l'électricité contenue dans l'atmosphère doit donc être sensiblement constante. Si l'on désigne par M toute la quantité d'électricité en question,

Exner lui-même ([1]) s'est livré à des observations sur l'augmentation du potentiel avec la hauteur à des degrés différents de l'humidité absolue de l'air, et il a trouvé que l'ancienne expérience était constatée.

Les observations d'Exner donnèrent les résultats suivants :

Vapeur d'eau par mètre cube,

En grammes........	3,1	3,3	3,7	5,3	5,7	7,8

Augmentation du potentiel avec chaque mètre,

En volts..............	531	556	292	92	93	48.

On voit par là que la théorie d'Exner ne peut pas être la juste.

4. Pour expliquer les phénomènes de l'électricité atmosphérique, on a supposé que la vapeur d'eau s'élevant de la surface de la terre devient positive à l'évaporation, et que l'eau restante est négativement électrique. Quoique les expériences faites par plusieurs physiciens prouvent évidemment qu'il ne s'opère aucun développement d'électricité dans l'évaporation de l'eau, cette explication de la naissance de l'électricité atmosphérique n'en a pas moins été défendue avec ténacité jusque dans ces derniers temps. Nous allons examiner s'il est possible d'admettre cette explication.

L'électricité négative qui reste dans la surface de la terre offrira naturellement une quantité égale à celle de l'électricité positive qui a passé dans l'air. Or, comme cette dernière ne s'élève que faiblement au-dessus de la

---

et par N la partie qui se trouve dans l'atmosphère terrestre, M — N sera une constante. Or, la terre étant un bon conducteur électrique, comme il a été déjà dit plus haut, cette quantité d'électricité devra se répartir uniformément sur la totalité de la surface et par conséquent, à un point donné, pouvoir être considérée avec raison comme ne se modifiant pas d'une saison à l'autre.

([1]) *Repert. der Physik*, t. XXII, p. 457.

surface du sol, comparativement à la grandeur du rayon terrestre, l'influence totale, sur l'unité d'électricité positive au point a, de l'électricité positive et de l'électricité négative qui se trouve à un point suffisamment éloigné du point a pourra être posée égale à zéro.

Il s'agit donc uniquement de considérer ici l'action, sur l'unité précitée, des points suffisamment rapprochés du lieu d'observation. Au voisinage de ce dernier, la surface terrestre peut être envisagée comme plane, et, si l'on désigne par P la densité de l'électricité, l'influence sur l'unité d'électricité au point a sera par conséquent exprimée par $2\pi P$. Pour ce qui concerne l'effet, sur l'unité mentionnée, des couches d'air qui se trouvent au-dessus et au-dessous du plan horizontal passant par a, cet effet résulte immédiatement de ce qui précède. Mais il s'opère toutefois dans un sens inverse au précédent. La couche d'air située au-dessous du plan mentionné tend à repousser l'unité électrique en a de la surface terrestre, tandis que la couche située au-dessus du même plan tend à la rapprocher de ladite surface. La formule de la somme des trois effets sera, par conséquent,

$$2\pi[P - p_0 F_0(h_0) + p_0 F_1(h_0)].$$

Comme on l'a vu plus haut, $F_0(h_0)$ augmente, tandis que $F_1(h_0)$ décroît, quand on augmente la hauteur h. Il suit, par conséquent, de cette théorie que le potentiel électrique doit diminuer quand la hauteur augmente, tandis que dans la réalité c'est précisément l'opposé qui a lieu. La théorie en cause ne peut, par conséquent, pas non plus être la juste.

5. Sohncke [1] a supposé que l'électricité d'orage, ainsi que l'électricité dont est chargée l'atmosphère dans les conditions normales, peuvent être considérées comme

(1) *Der Ursprung der Gewitter-Elektricität und der gewöhnlichen Elektricität der Atmosphäre*, von L. SOHNCKE. Iena; 1885.



produites par le frottement des cristaux de glace des couches supérieures de l'air contre les gouttes d'eau fluide qui flottent dans l'air (1). Sohncke a confirmé les expériences déjà faites par Faraday, montrant que, dans un frottement pareil, les cristaux de glace se chargent d'électricité positive, et l'eau, d'électricité négative. Quand les gouttes d'eau tombent à terre, elles y entraînent leur charge négative, tandis que les cristaux de glace restent dans les couches supérieures de l'atmosphère et y forment des agglomérations de nuages chargés d'électricité positive (couches de nuages, de cirrus et de cirro-stratus). Quand, sous l'effet d'un vent assez fort, l'air humide opère un frottement contre les inégalités de la surface terrestre, l'air se charge d'électricité positive et la surface en question d'électricité négative. De cette manière, et dans de certaines conditions, il peut se former aussi une couche d'air positive au voisinage de la surface terrestre. Nous ne voulons pas nier non plus qu'il ne puisse naître un état électrique dans l'atmosphère de la façon indiquée par Sohncke. La question sera toutefois de savoir si les propriétés caractéristiques de l'électricité atmosphérique peuvent réellement s'expliquer d'après sa théorie.

Il se forme donc, suivant la supposition de Sohncke, dans les régions supérieures de l'atmosphère, une couche d'électricité positive, tandis que, d'un autre côté, la terre se charge d'électricité négative. L'air qui se trouve entre la surface de la terre et cette couche resterait par contre électriquement neutre, sauf aux occasions où un vent d'une certaine force produit un frottement plus ou moins consi-

---

(1) J. Luvini, à Turin (*Sept etudes sur l'état sphéroïdal, les trombes, la grêle, l'électricité atmosphérique et la réfraction sidérale*. Turin, 1884), donne la même explication que Sohncke de l'électricité de l'air. Mais, comme le travail de Sohncke est plus élaboré dans ses détails que celui de Luvini, nous ne nous attachons ici qu'au précédent.

dérable entre la surface de la terre et les couches inférieures de l'air qui se chargeraient par là d'électricité positive. La charge électrique des couches inférieures de l'air doit, par conséquent, diminuer à mesure que le vent diminue, et cesser totalement, ou peu s'en faut, après quelque temps de calme. L'effet électrique de ces couches ne peut donc pas avoir de relation avec les propriétés caractéristiques de l'électricité de l'air, qui se produisent aussi dans les temps calmes. Nous supposons par conséquent, avec Sohncke : qu'une couche d'air située à 2000^{m} ou au delà au-dessus de la surface terrestre et possédant une grande étendue contient de l'électricité positive produite de la façon indiquée déjà par le frottement des cristaux de glace contre les petites gouttes d'eau qui flottent dans l'air; que l'électricité négative en résultant a été transportée à la surface de la terre avec les gouttes d'eau tombantes, et que l'air entre la surface terrestre et la couche d'air mentionnée, située à une hauteur plus grande, est totalement ou au plus près neutre au point de vue électrique. Nous allons maintenant essayer de calculer l'effet de cette électricité sur l'électromètre qui sert aux observations.

Pour ce qui concerne l'effet de l'électricité négative qui se trouve dans la surface de la terre, le calcul en sera analogue à celui qui a été indiqué plus haut, quand on snpposait que la vapeur d'eau devient positive à l'évaporation et que l'eau restante se charge d'électricité négative. En effet, il est évident que, dans le frottement mentionné cidessus, il doit se développer une aussi grande quantité d'électricité positive que d'électricité négative, celle-ci étant conduite à la terre. Il s'ensuit que l'on n'a pas à attendre un effet bien sensible à cet égard des points de la terre qui se trouvent à une distance suffisamment grande du lieu d'observation. Il n'y aura donc lieu de prendre en considération que la partie de la surface terrestre entourant, à une distance relativement rapprochée, le lieu d'ob-

servation. Or, au voisinage de ce lieu, la surface de la terre peut être considérée comme un plan dont l'extension, dans tous les sens, en comparaison de la distance du point a à la terre, est infiniment grande. Si l'on désigne par P la densité de l'électricité négative, on aura, par conséquent, d'après ce qui précède, l'expression $2\pi P$ pour la force qui tend à faire descendre à la terre la quantité d'électricité positive au point a. En effet, comme il a été démontré plus haut, cette force est indépendante de la hauteur du point au-dessus de la surface de la terre, aussi longtemps que cette hauteur peut être considérée comme infiniment petite en comparaison de l'extension du plan terrestre.

Si, maintenant, un nuage composé de cristaux de glace chargés d'électricité positive se trouve à la distance H au-dessus du point a, et que ce nuage ait l'extension X dans toutes les directions, comme H n'est pas infiniment petit en comparaison de X, on aura, d'après ce qui précède, pour expression de la force avec laquelle l'électricité du nuage tend à conduire vers la terre l'électricité qui se trouve au point a,

$$2\mu\pi\left[1-\frac{H}{(X^2+H^2)^{\frac{1}{2}}}\right],$$

en supposant l'électricité uniformément répartie dans le nuage, et en désignant par μ la densité électrique. On aura de la sorte, si l'on nomme A la déviation de l'électromètre, mesurée dans les mêmes unités que P et μ,

$$2\pi P+2\pi\mu\left[1-\frac{H}{(X^2+H^2)^{\frac{1}{2}}}\right]=A.$$

Si l'on transporte maintenant le point a de façon que la distance au nuage soit H_1, on obtiendra

$$2\pi P+2\pi\mu\left[1-\frac{H_1}{(X^2+H_1^2)^{\frac{1}{2}}}\right]=A_1;$$

et, en soustrayant l'une de ces expressions de l'autre, on recevra

$$2\pi\mu\left[\frac{H}{(X^2+H^2)^{\frac{1}{2}}}-\frac{H_1}{(X^2+H_1^2)^{\frac{1}{2}}}\right]=A_1-A.$$

Si maintenant l'on suppose que H est, par exemple, égal à 2000^m, la hauteur la plus basse à laquelle un nuage composé de cristaux de glace puisse descendre en général; que H_1 est inférieur de 1^m, c'est-à-dire qu'il ne comporte que 1999^m; et enfin, pour simplifier, que X est également à 2000^m, supposition d'après laquelle le nuage s'étendra à 45° du zénith dans toutes les directions, on obtiendra en nombres ronds l'équation précédente

$$\mu = 905{,}0\,(A_1 - A).$$

L'augmentation du potentiel électrique pour 1^m d'accroissement de la hauteur au-dessus de la surface de la terre est souvent très considérable. Les observations mentionnées d'Exner montrent qu'elle peut s'élever à plus de 500 volts. Si toutefois nous prenons 1 daniell normal pour unité, et que nous posions l'augmentation avec la hauteur, c'est-à-dire $A_1 - A$, seulement égale à 200 daniells, nous obtiendrons

$$\mu = 181000 \text{ daniells},$$

ce qui constitue, par conséquent, un potentiel considérable. Une bonne machine électrique à frottement, qui donne des étincelles de $0^m,3$ de longueur, possède, suivant W. Thomson, un potentiel de 80000 à 100000 daniells.

Nous supposions plus haut que le nuage chargé de cristaux de glace (cirrus et cirro-stratus) ne se trouvait qu'à 2000^m au-dessus de la terre. Or, dans la plupart des cas, la distance est considérablement plus grande. Les mesures faites à Upsal par Ekholm et Hagström, dans

l'été de 1884, ont donné pour résultats que, de 142 cirrus, le plus bas se trouvait à une hauteur de 4800^m à 5000^m; mais que pour 39 d'entre eux la hauteur était de plus de 10000^m, et la hauteur moyenne pour tous de 8880^m. De 25 cirro-stratus observés, le plus bas était de 6800^m à 7000^m au-dessus de la surface terrestre, tandis que 13 d'entre eux s'élevaient à plus de 10000^m au-dessus de cette même surface, et que la hauteur moyenne pour tous était de 9250^m. (Dans la saison d'hiver, la hauteur des nuages est toutefois inférieure, comme on le sait.) Or il est évident que, dans la même mesure que la hauteur du nuage électrisé est plus considérable, dans la même mesure aussi la charge en devra être plus forte pour produire le même effet sur l'unité électrique au point a. La valeur calculée ci-dessus pour μ peut donc être considérée comme un minimum; en outre, la valeur admise pour $A_1 - A$ est inférieure à celle que les observations ont indiquée dans un grand nombre d'occasions.

Maintenant la question se pose comme suit : une charge électrique dans les nuages aussi grande que celle dont le calcul ci-dessus fait voir la nécessité pour l'explication des observations qui ont été faites est-elle à même de pouvoir être produite par le frottement des cristaux de glace contre les gouttes d'eau? Il y a lieu de faire observer, à cet égard, qu'un nombre relativement très petit des cristaux de glace que contient le nuage parviennent à un frottement contre les gouttes d'eau. Si deux courants d'air différents, l'un chargé de cristaux de glace et l'autre de gouttes d'eau, marchent l'un contre l'autre avec une vitesse relativement grande, ou si un courant d'une espèce se fraye passage à travers une couche immobile de l'autre espèce, le frottement en question se produira au point où la glace et l'eau entreront en contact mutuel, c'est-à-dire à la surface limitante entre les courants.

« Il existe des raisons suffisantes de supposer, dit Sohncke, que les particules de glace et d'eau de la surface limitante ne se mêleront pas entre elles, ce qui produirait une masse d'air contenant en même temps de l'électricité positive et de l'électricité négative, et qui, par conséquent, se montrerait non électrique à distance. »

Il est évident qu'en admettant l'opinion de Sohncke il est aussi nécessaire d'admettre qu'il ne se produit pas de mélange pareil des particules de glace et d'eau, et de supposer que les deux courants s'éloignent l'un de l'autre aussi rapidement que possible, sans se mêler. Les gouttes d'eau négatives devront, aussi promptement que possible, se précipiter sur la terre et y apporter l'électricité négative, tandis que les particules de glace resteront dans l'atmosphère et y formeront des nuages chargés d'électricité positive. On se rappellera, en outre, qu'une particule de glace ou une goutte d'eau, devenue déjà électrique par le frottement, ne peut plus produire ensuite de décomposition électrique par un nouveau frottement avec d'autres gouttes d'eau ou particules de glace. Ainsi, en réalité, une partie seulement et même, sans nul doute, une très faible partie des particules de glace contenues dans le nuage sont devenues électriques par le frottement. Si l'on a égard à ces circonstances, on trouvera forcément que le frottement en question ne peut pas jouer le grand rôle que Sohncke a voulu lui attribuer. On ne peut nier toutefois que ce savant n'ait appelé l'attention sur une source de développement de l'électricité atmosphérique à laquelle on n'avait pas pris garde jusqu'ici, si même il résulte de ce qui précède que cette source n'est pas suffisante, ni même essentielle, pour l'explication de l'électricité en question.

Je considère superflu de me livrer ici à l'examen d'essais d'explication de l'électricité atmosphérique totalement dépourvus de fondement physique, tels, par exemple, que ceux qui se basent sur le développement non prouvé

de l'électricité dans la condensation de la vapeur d'eau, sur le frottement de l'air humide contre l'air sec, sur le frottement de courants d'air froid contre des courants d'air chaud, sur le frottement de l'air sec contre des grêlons, etc. Je passe, par conséquent, à l'explication que j'ai proposée de l'électricité atmosphérique.

6. L'induction unipolaire de la terre tend à conduire l'électricité positive (l'éther) de la surface de la terre dans l'atmosphère, en suivant la direction du rayon terrestre, et en même temps de l'équateur vers les pôles magnétiques, par conséquent vers le nord dans l'hémisphère nord, et vers le sud dans l'hémisphère sud. La force électromotrice unipolaire augmente avec la hauteur au-dessus de la terre. Pour la même hauteur, elle présente son maximum à l'équateur, où elle s'accroît d'environ $0^{\text{dll}},0231$ par mètre de hauteur au-dessus de la surface terrestre, mais décroît à mesure que l'on s'approche des pôles magnétiques, où cette même force est égale à zéro. Par suite, l'atmosphère terrestre se charge d'électricité positive, et la densité électrique augmente avec la hauteur d'une manière correspondante à la force électromotrice. La surface de la terre, tant la solide que la fluide, devient par suite électronégative, vu qu'il n'existe pas de raison de supposer que la terre, avec son atmosphère, ne fût pas neutre au point de vue électrique, si des forces actives ne venaient pas y porter obstacle. On trouvera l'exposé détaillé du raisonnement qui précède dans mon Ouvrage : *Sur l'origine de l'électricité atmosphérique, du tonnerre et de l'aurore boréale* (Stockholm, P. A. Norstedt et Söner; 1884).

Contre la thèse développée dans l'ouvrage en question, savoir que l'induction unipolaire de la terre est la cause principale des phénomènes électriques de l'atmosphère, quelques auteurs ont opposé, entre autres, la remarque que la théorie de l'induction unipolaire, telle que cette

induction se présente dans les expériences physiques, n'est pas applicable aux phénomènes électriques de l'atmosphère. Dans un travail plus récent : *Théorie de l'induction unipolaire* » [*Mémoires* (*Handlingar*) *de l'Académie royale des Sciences de Suède,* t. XXII, n° 5; *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XI, p. 145; 1887], j'ai cependant prouvé, par la voie mathématique, que les objections faites à ma théorie manquent de toute importance et qu'elles proviennent d'une notion erronée de la véritable nature de l'induction unipolaire. Il est, par conséquent, hors d'un doute quelconque que l'induction unipolaire terrestre doit produire une charge d'électricité positive dans l'atmosphère, et je vais maintenant prouver que cette force donne naissance, à mesure de l'augmentation de la hauteur au-dessus de la terre, à une augmentation du potentiel électrique de l'air correspondante aux observations effectuées.

De même que lorsqu'il s'agissait de calculer l'effet de l'influence sur l'unité de l'électricité au point a dans le cas où la vapeur deviendrait positive à l'évaporation et l'eau restante négative, il n'est pas nécessaire de prendre ici en considération l'effet de toute la surface terrestre, vu que, aux points suffisamment éloignés du lieu d'observation, l'électricité positive et l'électricité négative peuvent être considérées comme se neutralisant parfaitement entre elles. On peut considérer la surface de la terre située autour du lieu d'observation comme un plan dans lequel l'électricité est uniformément distribuée dans des conditions normales. Si nous supposons maintenant que le point a se trouve à une distance de la surface de la terre pouvant être censée infiniment petite en comparaison de l'extension du plan dans toutes les directions, et si nous nommons P la densité de l'électricité négative, d'après ce qui précède, l'action de la surface de la terre sera égale à $2\pi P$.

Dans l'air, la densité électrique s'accroît de α daniells par chaque mètre au-dessus de la terre. Or, si nous supposons un plan horizontal tiré par le point a, l'électricité qui existe au-dessous de ce plan s'efforce de conduire verticalement de bas en haut l'unité de l'électricité positive en a, et elle agit par conséquent en sens contraire de l'électricité négative du plan terrestre. L'effet de cette couche d'air sera

$$2\pi \int_{h=0}^{h=h_0} \alpha(h_0 - h)\,dh = 2\pi \frac{\alpha}{2} h_0^2.$$

L'électricité qui se trouve au-dessus du plan horizontal tiré par le point a tend, au contraire, à conduire l'unité de l'électricité positive en a vers la surface de la terre. La grandeur de cette force s'exprime par

$$2\pi\alpha \int_{h=0}^{h=H} (h_0 + h)\left[1 - \frac{h}{(X^2 + h^2)^{\frac{1}{2}}}\right] dh,$$

où X et H ont la même signification qu'auparavant. L'intégrale de cette expression sera

$$2\pi\left(\alpha h_0[H + X - (H^2 + X^2)^{\frac{1}{2}}] + \frac{\alpha H^2}{2} - \frac{\alpha}{2} H(H^2 + X^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{\alpha X^2}{2} \log\left[\frac{H}{X} + \frac{(H^2 + X^2)^{\frac{1}{2}}}{X}\right]\right).$$

h_0 n'entre ici que dans le premier terme. Si, pour simplifier, on nomme B les trois autres termes, on aura, pour la totalité de l'influence sur l'unité positive au point a,

$$2\pi\left(P - \frac{\alpha h_0^2}{2} + \alpha h_0 [H + X - (H^2 + X^2)^{\frac{1}{2}}]\right) + B.$$

En augmentant maintenant h_0 de 1^m, la force qui tend

à conduire vers la terre l'unité électrique mentionnée croîtra de

$$2\pi\alpha\left[H + X - (H^2 + X^2)^{\frac{1}{2}} - \left(h_0 + \frac{1}{2}\right)\right].$$

Nous supposons que $H = X = 10000^m$, et que h_0 comporte, par exemple, 10^m. L'augmentation du potentiel, si le point *a* est transporté à 1^m plus haut, et que α, comme il a été dit, soit $0^{dll},0231$, sera

$$850,24 - 1,52 = 848,72.$$

Naturellement, il ne peut pas toujours être supposé que α, ou l'augmentation de la densité électrique d'un plan à celui situé immédiatement en dessus, soit constante, sauf peut-être quand le temps est entièrement calme et que l'air présente une chaleur et une humidité égales autour du lieu d'observation dans un cercle du rayon X. Il est arbitraire de fixer X et H à 1^{km}. Dans la réalité, il y a lieu de prendre ces quantités encore plus grandes. Elles désignent les distances dans lesquelles est sensible une action sur l'unité électrique au point *a* de l'électricité qui se trouve dans l'air. Par suite, le calcul qui a été donné ci-dessus montre seulement que le résultat obtenu est du même ordre par rapport à la grandeur qu'exigent les observations; mais qu'il ne donne pas de valeur absolue de l'augmentation du potentiel (1).

L'augmentation de la densité électrique, soit $0^{dll},0231$ pour chaque mètre, qui a lieu d'après le calcul ci-dessus, est, par conséquent, ainsi que je l'ai déjà dit (2), parfai-

(1) Quand on élève la pointe *a* de 1^m et que, par conséquent, la limite inférieure h_0 de la formule intégrale se change en $h_0 + 1$, la limite supérieure H devrait de son côté devenir $H - 1$. Mais comme cela n'exerce aucune influence sur le résultat du calcul, dont le but est uniquement de montrer qu'il donne une augmentation du potentiel dont la grandeur est de l'ordre exigé par les observations, H a été conservé sans aucune modification en vue de simplifier le calcul.

(2) *Sur l'origine de l'électricité atmosphérique*, p. 75.



tement suffisante pour expliquer l'augmentation qui, suivant les observations, s'opère dans le potentiel électrique quand on s'éloigne de la surface de la terre.

Pour que l'induction unipolaire soit à même de produire l'effet dont il est question ici, il est nécessaire que l'électricité atmosphérique puisse, même lentement et avec difficulté, se propager d'un point à l'autre; ou, en d'autres termes, que l'air soit jusqu'à un certain degré, quoique faible si l'on veut, un conducteur électrique. La façon dont cette conduite s'opère est toutefois indifférente dans la réalité. Il n'y a évidemment aucune importance à ce que l'électricité soit entraînée par les courants d'air qui s'élèvent de la surface de la terre, ou à ce qu'il existe une conduite dans l'acception proprement dite de ce terme. Se fondant sur des expériences faites par eux ou par d'autres, certains physiciens prétendent que l'air, qu'il soit sec ou qu'il soit humide, est un non-conducteur absolu de l'électricité. Il ne peut pas être attaché une bien grande importance à ces recherches, vu que l'on a totalement négligé d'y avoir égard à la résistance considérable qui s'oppose au passage de l'électricité d'un corps solide ou d'un corps fluide à un gaz, et *vice versa*. Il est désormais prouvé, d'une façon aussi complète que possible, qu'il existe à la surface de passage une résistance pareille, ou, pour mieux m'exprimer, une force électromotrice inverse. Si, par conséquent, un corps, solide ou fluide, chargé d'électricité et entouré d'air, conserve sa charge presque sans diminution pendant un espace de temps plus ou moins long, il n'y a pas lieu d'en tirer immédiatement la conclusion que l'air environnant est non conducteur.

La cause de ce fait peut notamment provenir aussi de la résistance en question à la surface limitante du corps. Au surplus, la nature s'est elle-même chargée de montrer ce qu'il en est à cet égard. Aucun physicien ne doute ac-

tuellement que l'aurore boréale ne soit due à des courants électriques dans l'atmosphère. Ces courants n'ont pas à passer d'abord d'un corps solide à l'air, et, par conséquent, l'obstacle au passage mentionné n'existe pas pour eux. Un grand nombre d'observations, principalement des régions arctiques, font voir que différentes aurores boréales se produisent considérablement au-dessous de la région des nuages. Nous n'avons qu'à rappeler à cet égard les observations de Farquhardson, de Perry, de Franklin, de Lemström, etc. Par une détermination exacte des lignes de visée du bord inférieur de l'aurore boréale depuis deux points de la surface de la terre situés à une certaine distance l'un de l'autre, Fritz constata que la hauteur d'une aurore boréale n'était que de 650 pieds, et que même, dans un autre de ces phénomènes elle ne s'élevait qu'à 170 pieds (1). Cela a reçu une nouvelle constatation dans ces derniers temps par les déterminations de hauteur des aurores boréales effectuées pendant l'expédition danoise au Groenland pendant les années 1882-1883 (2).

La parallaxe de l'aurore boréale fut déterminée d'une base de $5^{km},8$ de longueur par des observations simultanées depuis les deux extrémités de la base. Le plus bas des 32 arcs auroraux dont la hauteur fut mesurée n'était qu'à 6100^{m} au-dessus de la surface terrestre. De la station méridionale, l'aurore se présentait au nord et de la station septentrionale au sud. La pression de l'air à cette hauteur est de plus de 400^{mm}, et ainsi la conductibilité y était encore assez grande pour que le courant auroral fût à même de se propager. Comme le pensent quelques physiciens, on ne peut pas prétendre, en conséquence, avec

(1) Lemström, *Om polarljuset* (*Sur la lumière polaire*). Stockholm; 1886.

(2) Poulsen, *Résumé de l'expédition polaire danoise*. Copenhague; 1884. — Lemström, *Om polarljuset* (*Sur la lumière polaire*). Stockholm, 1886.

raison que l'air soit totalement dépourvu de conductibilité à une pression de 760mm. Si l'on suppose, au contraire, que l'air est un isolateur parfait, on tombe en bien des cas dans des contradictions impossibles à résoudre.

RECHERCHES SUR LES VARIATIONS DES SPECTRES D'ABSORPTION DANS LES CRISTAUX;

PAR M. HENRI BECQUEREL.

AVANT-PROPOS.

On sait qu'un certain nombre de cristaux naturels ou artificiels ont la propriété de manifester, par transparence, des colorations différentes suivant la direction dans laquelle la lumière les traverse. Lorsqu'on analyse la lumière transmise, au moyen d'un prisme biréfringent, on voit que les deux images sont diversement colorées.

La première observation de ce phénomène a été faite par Arago sur certains échantillons de sulfate de baryte. Quelque temps après, en 1816, Biot (1) reconnut des phénomènes de coloration analogues à travers des lames minces de tourmaline, et il montra qu'ils étaient produits par l'absorption très inégale que la tourmaline fait subir aux deux rayons, ordinaire et extraordinaire. Brewster (2), l'année suivante, observa le même phénomène dans un grand nombre de cristaux et indiqua également, comme cause du polychroïsme, les absorptions inégales que peut subir chacun des rayons polarisés suivant les directions dans lesquelles ils traversent les cristaux.

(1) BIOT, *Traité de Phys.*, t. IV, p. 314; 1816.

(2) BREWSTER, *Edinb. Phil. Journ.*, n° IV, p. 348; 1817. — *Phil. Trans.*; 1819.

Par raison de symétrie, on reconnaît que le phénomène ne doit pas se produire dans les cristaux monoréfringents, que dans les cristaux biréfringents à un axe on peut observer deux teintes différentes, et dans les cristaux à deux axes, trois couleurs distinctes. Telles sont en effet les apparences observées par Haidinger avec sa loupe dichroscopique.

Depuis cette époque les manifestations du polychroïsme ont été signalées dans un très grand nombre de cristaux, et, en outre, de Senarmont ([1]) a montré qu'on pouvait obtenir artificiellement des cristaux polychroïques, en faisant cristalliser, dans diverses teintures, des sels donnant naturellement des cristaux incolores.

Dans ces divers travaux, les auteurs s'étaient généralement contentés d'indiquer les teintes différentes observées avec la lumière blanche au moyen de la loupe dichroscopique. Babinet avait fait la remarque importante que, dans la tourmaline et dans la plupart des cristaux polychroïques, le rayon le plus absorbé était celui qui avait la moindre vitesse de propagation. Cette observation, que certains auteurs ont érigée en loi, est loin de s'appliquer à tous les cristaux, et, s'il existe un grand nombre d'exemples où l'absorption inégale des deux rayons a lieu comme dans la tourmaline, on en trouve beaucoup d'autres pour lesquels le rayon le plus absorbé est celui qui a le plus petit indice de réfraction. Ainsi Haidinger ([2]) a montré que l'ordre des coefficients d'absorption n'était pas le même dans la variété jaune et dans la variété bleue de béryl, qui toutes deux sont négatives. D'après M. Beer ([3]), le bichromate de potasse, la cyanite, la topaze font exception à la règle de Babinet; l'idocrase et l'acétate de

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLI, p. 319; 1854.
([2]) *Pogg. Ann.*, t LXV.
([3]) *Pogg. Ann.*, t. LXXXII.

cuivre présentent une inversion des coefficients d'absorption pour les rayons bleus et pour les rayons jaunes et rouges.

On peut ajouter encore les exceptions signalées par M. Grailich [1], dans les variétés colorées d'apatite, et les nombreux exemples que l'on trouvera dans la suite de ces recherches.

Parmi les observateurs que nous venons de citer, M. Beer, le premier, a étudié les phénomènes en les rapportant à des couleurs homogènes définies par leur position dans le spectre. Plus tard, M. Hagen [2], au moyen d'une disposition qui constitue un véritable spectrophotomètre, a étudié, pour des épaisseurs variables et pour des radiations lumineuses de longueur d'onde bien définie, le rapport entre l'absorption du rayon ordinaire et celle du rayon extraordinaire. Il a vérifié que, pour des épaisseurs variables, z, le rapport en question était représenté par une fonction de la forme $e^{-\alpha z}$, et il en a conclu que l'absorption de chaque rayon suivait une loi analogue, l'intensité lumineuse pouvant être représentée par l'expression

$$I = I_0 e^{-\alpha z},$$

α étant un coefficient spécifique de chaque corps pour une radiation déterminée se propageant dans une direction donnée.

Dans ses recherches intitulées : *Krystallographisch optische Untersuchungen* (p. 52), M. Grailich pose en principe que, dans un même cristal, pour une épaisseur $z = 1$, les amplitudes des vibrations lumineuses se propageant dans les diverses directions et proportionnelles à $e^{-\frac{\alpha}{2}}$ peuvent être représentées par les rayons vecteurs

(1) *Krystallographisch optische Untersuchungen*, p. 56; 1858.

(2) *Pogg. Ann.*, t. CVI, p. 33.

d'un ellipsoïde dont les axes seraient parallèles aux axes d'élasticité optique pour la radiation étudiée; mais il ne développe pas davantage ces considérations et ajoute seulement que, l'absorption dépendant essentiellement de la direction de la vibration lumineuse, il convient de rapporter les observations du pléochroïsme aux directions des axes d'élasticité optique du cristal, comme l'avait fait du reste Haidinger; puis il fait suivre ces remarques d'une série d'observations de divers cristaux avec la loupe dichroscopique.

Les résultats des recherches les plus récentes sur le pléochroïsme ont été résumées par M. Mallard dans son *Traité de Cristallographie* (t. II, p. 350), et je ne saurais mieux faire que de renvoyer à cet Ouvrage. M. Mallard y développe notamment des considérations générales sur l'absorption et en déduit que, pour les diverses directions des vibrations lumineuses à l'intérieur d'un même cristal, l'expression $\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$, dans laquelle α représente le coefficient d'absorption de la formule rappelée plus haut, peut être représentée par les rayons vecteurs d'un ellipsoïde, cet ellipsoïde devant être soumis aux conditions de symétrie intérieure du milieu cristallin.

Dans les divers travaux qui viennent d'être énumérés, les auteurs paraissent s'être attachés à déterminer par des mesures photométriques, généralement très difficiles, les variations d'intensité de radiations bien déterminées.

Des recherches, entreprises depuis plusieurs années sur l'absorption et sur l'émission de la lumière m'ont conduit à étudier le polychroïsme des cristaux à un point de vue différent, et à déterminer non seulement les variations d'intensité d'une radiation donnée, mais principalement la variation qualitative de l'absorption des radiations de diverses longueurs d'onde, pour les diverses directions de propagation dans un même cristal.

Bunsen [1], en 1866, avait observé que, si l'on fait traverser un cristal de sulfate de didyme par un rayon de lumière polarisée dans un plan faisant, avec la diagonale horizontale du cristal, un angle de 20°, le spectre d'absorption était légèrement différent de celui qu'on obtient lorsque le rayon incident est polarisé dans un plan rectangulaire. Le Mémoire de Bunsen est accompagné de figures montrant quelques différences entre les deux spectres.

Cette observation ne paraît pas avoir été considérée autrement que comme une manifestation curieuse du polychroïsme; cependant, en 1869, M. Sorby [2] rapprocha l'observation de Bunsen d'une observation analogue qu'il venait de faire au travers de certains jargons ou zircons uranifères. Le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire, dans ces cristaux, ne présentaient pas les mêmes bandes d'absorption.

Ces deux faits, dont l'importance ne semble pas avoir été suffisamment appréciée, sont les seuls qui, à ma connaissance, aient été signalés jusqu'au moment où j'ai eu l'occasion de montrer [3] que tous les cristaux biréfringents donnant des bandes d'absorption présentaient le même phénomène.

Les variations des spectres d'absorption sont, comme on le verra dans la suite de ces recherches, éminemment propres à l'étude des lois de l'absorption, et constituent une méthode nouvelle d'analyse spectrale donnant sur la constitution moléculaire des cristaux les renseignements les plus intéressants.

---

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXVIII, p. 100; 1866.

(2) Sorby, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 58; 1869. — *Phil. Mag.*, t. XXXIX, p. 35; 1870.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 198; t. CIV, p. 165.

CHAPITRE I.

MÉTHODES D'OBSERVATION.

Les recherches qui vont être exposées ont nécessité deux sortes d'observations optiques :

1° La détermination aussi exacte que possible des positions relatives des régions absorbées, et des bandes plus ou moins fines que présentent les spectres d'absorption des divers cristaux lorsque la lumière les traverse dans différentes directions et la mesure des longueurs d'onde correspondantes ;

2° La mesure des intensités relatives d'une même région du spectre dans les deux rayons réfractés, lorsque la direction des radiations incidentes varie par rapport aux directions principales d'élasticité optique des cristaux.

1. *Observation des positions relatives des bandes dans les spectres d'absorption.*

Plusieurs dispositions ont été employées pour ces déterminations, suivant que l'on se proposait de faire des observations qualitatives rapides, ou, au contraire, des pointés aussi exacts que le comportaient les instruments.

La plus simple de ces dispositions consiste à substituer à l'oculaire d'un spectroscope une loupe dichroscopique, et à placer en avant de la fente du spectroscope la lame cristalline, en lui donnant des orientations convenables et en l'éclairant par des rayons parallèles. On voit alors deux spectres correspondant aux deux rayons qui proviennent du dédoublement du rayon incident par la lame cristalline, et l'on peut aisément en comparer les similitudes et les différences. Si l'on éclaire le micromètre du spectroscope, on voit l'image de ce micromètre dans chacun des deux spectres donnés par la loupe dichroscopique, ce qui permet de préciser les comparaisons. Cependant,

si l'on veut amener les deux spectres à être exactement superposés l'un au-dessus de l'autre, on éteint l'une des images du micromètre, la lumière étant polarisée dans un plan horizontal par suite de sa réflexion sur la face antérieure du prisme.

On peut, au lieu de placer un rhomboèdre de spath à l'oculaire, disposer ce rhomboèdre ou un prisme biréfringent dans le corps de la lunette du collimateur, et le régler une fois pour toutes, de telle sorte que les raies communes des deux spectres soient exactement dans le prolongement l'une de l'autre, pour une région déterminée.

Cette disposition a été employée dans des mesures photométriques dont il sera question plus loin. Un des inconvénients qu'elle présente est que, par suite de la dispersion inégale des deux rayons dans le spath, les deux images ne sont pas ensemble au point, et que les raies communes ne peuvent pas être amenées à coïncider toutes en même temps. C'était là une très grave perturbation pour l'étude des variations de bandes dont il importait de constater la fixité de position.

La disposition suivante, qui a été le plus généralement employée dans ces recherches, permet de faire des comparaisons bien plus précises. On place la lame cristalline que l'on se propose d'étudier en avant de la fente d'un spectroscope ordinaire à vision directe, et l'on polarise, dans un azimut convenable, la lumière incidente.

Dans ce cas on n'observe plus à l'oculaire qu'un seul spectre à la fois; mais, en disposant convenablement le plan de polarisation de la lumière incidente et la lame cristalline elle-même, on peut obtenir les spectres correspondant à des directions diverses des vibrations lumineuses à l'intérieur du cristal, et les bandes sont rapportées rigoureusement à la même échelle.

Entre la lame cristallisée et la source de lumière, qui était un chalumeau oxyhydrique enfermé dans une lan-

terne à projections, on avait disposé un prisme de Nicol, mobile autour d'un axe horizontal et monté sur un cercle divisé. On pouvait donc faire tomber sur la lame cristalline des vibrations lumineuses dont l'orientation était très exactement connue, et faire varier cette orientation par rapport aux sections principales de la lame.

Cette lame était généralement fixée dans une pince montée sur un goniomètre identique à celui dont on fait usage pour la mesure de l'angle des axes optiques, de sorte qu'on pouvait la faire tourner d'un angle connu autour d'un axe vertical, et lui donner diverses inclinaisons sur la direction des rayons incidents ; en outre, on pouvait la plonger dans un liquide convenable, généralement l'huile.

Enfin, lorsqu'il était nécessaire de faire tourner la lame sur elle-même autour d'un axe horizontal, on substituait à la pince du goniomètre un tube en cuivre, terminé par une sorte de tambour formé d'une bague verticale (*fig.* 1), tournant sur elle-même au moyen d'un fil manœuvré par un petit treuil placé à la partie supérieure. La lame était fixée au centre de cette bague et pouvait être plongée dans la cuve à huile.

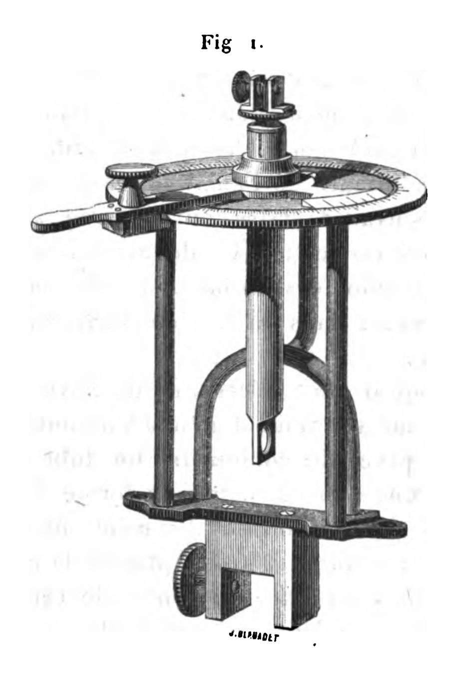
Quand les cristaux étaient très petits, on plaçait entre la lame et le spectroscope une lentille qui projetait sur la fente une image réelle agrandie de la lame et donnait un spectre d'absorption d'une hauteur suffisante pour les observations.

Les positions des bandes d'absorption des divers spectres étaient relevées aussi exactement que possible au moyen de l'échelle du spectroscope. On repérait ensuite sur la même échelle les positions d'un grand nombre de raies connues du spectre solaire, ou les raies d'émission de métaux, tels que le lithium, le sodium, le thallium.

Les positions, sur l'échelle, de ces raies dont les longueurs d'onde sont connues, permettaient de construire

une courbe au moyen de laquelle on a pu déduire la longueur d'onde approchée d'une bande, connaissant la position sur l'échelle du spectroscope.

Fig 1.



Dans les conditions des expériences présentes, les longueurs d'onde ne pouvaient être déterminées à plus de $0^{mm},0000001$ près, de sorte que, dans les Tableaux qu'on trouvera plus loin et où les longueurs d'onde sont évaluées en millioniėmes de millimètre, on ne peut en général répondre de l'exactitude du premier chiffre décimal, à une unité près.

On a eu également recours à la photographie pour fixer les images des spectres dans la région lumineuse et dans la région ultra-violette; puis, pour la région infra-rouge, on a utilisé les phénomènes de phosphorescence; mais ces procédés ne permettent pas encore d'obtenir la préci-

sion des observations faites avec l'œil ; aussi la plupart des déterminations ont-elles été limitées à la région visible comprise entre les raies C et G du spectre solaire.

2. *Mesures photométriques.*

Les mesures photométriques tiennent une place secondaire dans ces recherches; cependant quelques-unes ont été nécessaires pour contrôler des déductions tirées des observations spectroscopiques.

Comme ces vérifications demandaient une grande exactitude, les mesures photométriques ont été l'objet de précautions toutes spéciales. La description des méthodes expérimentales et des causes d'erreurs diverses qu'il importe d'éviter offre donc un intérêt particulier, non seulement pour le but présent, mais encore en vue des observations analogues que l'on peut se proposer de faire ultérieurement.

Pour mesurer le rapport des intensités de radiations de longueur d'onde déterminée dans les deux rayons polarisés donnés par une lame cristalline biréfringente à faces parallèles, on a fait usage des dispositions suivantes :

1° Les rayons lumineux émanés soit du soleil, soit de la chaux incandescente d'un chalumeau oxyhydrique, traversaient horizontalement un prisme de Nicol mobile autour d'un axe horizontal, et monté sur un cercle divisé. Ces rayons venaient ensuite tomber sur la fente d'un spectroscope, à vision directe, dans le collimateur duquel était un prisme biréfringent donnant deux spectres superposés, dont les raies étaient dans le prolongement l'une de l'autre et dont les plans de polarisation étaient rectangulaires.

On déterminait exactement, au moyen du nicol mobile, en éteignant l'une ou l'autre des deux images spectrales,

les azimuts correspondant aux plans principaux du prisme biréfringent; puis, lorsque les vibrations lumineuses polarisées incidentes faisaient avec ces plans un angle θ, le rapport des intensités des deux spectres était donné par la loi de Malus et égal à $\cot^2\theta$.

Cela posé, on interposait la lame cristalline à étudier entre le nicol mobile et la fente du spectroscope, en ayant soin de régler très exactement la position de la lame, de telle sorte que ses plans principaux fussent exactement parallèles à ceux du prisme biréfringent. Cette condition s'obtenait en éteignant l'un des deux spectres avant d'interposer la lame cristalline; puis, après l'avoir placée sur le trajet de la lumière, en tournant cette plaque sur elle-même de façon à rétablir l'extinction.

Ce réglage préalable une fois fait, on tournait le nicol polariseur jusqu'à ce que les deux images spectrales eussent la même intensité dans la région que l'on se proposait d'étudier. On pouvait même, au moyen d'un écran présentant une ouverture plus ou moins étroite et placé près du diaphragme de l'oculaire, ne laisser arriver à l'œil que la région lumineuse étudiée.

Soit θ l'angle dont il a fallu tourner le nicol pour obtenir l'égalité des deux images; on a

$$\frac{I_e}{I_o} = \cot^2\theta.$$

Cette méthode, qui a l'avantage de permettre d'étudier facilement une région bien déterminée des spectres d'absorption des substances diverses, présente une cause d'erreur qu'il importe d'éliminer, et qui est la suivante :

Les faces extrêmes du système des prismes à vision directe et les autres faces de ces prismes sont toutes verticales; mais leurs normales font avec la direction des rayons incidents des angles qui atteignent et dépassent 45°. Les radiations incidentes polarisées, suivant qu'elles

vibrent verticalement ou horizontalement, sont réfléchies ou réfractées sur ces diverses faces en inégale proportion, ce qui influe sur la position du nicol dans laquelle on observe l'égalité de teinte. Les vibrations verticales sont plus affaiblies que les vibrations horizontales.

On peut éliminer cette cause d'erreur en faisant deux observations d'égalité de teinte des deux images spectrales pour deux positions rectangulaires de la lame étudiée ; en effet, soit m le coefficient d'affaiblissement de l'intensité des vibrations verticales par rapport à l'intensité des vibrations horizontales, après leur passage au travers du spectroscope : si, dans la position où la lame a été réglée, la vibration extraordinaire est verticale, on aura

$$\cot^2\theta' = \frac{m\mathrm{I}_e}{\mathrm{I}_o};$$

en tournant la lame de 90° sur elle-même, la vibration ordinaire devient verticale, et l'observation de l'égalité de teinte donne

$$\cot^2\theta'' = \frac{\mathrm{I}_e}{m\mathrm{I}_o},$$

et l'on voit que l'on aura

$$\frac{\mathrm{I}_o}{\mathrm{I}_e} = \sqrt{\cot^2\theta'\cot^2\theta''}.$$

En prenant la racine carrée du produit des rapports obtenus dans les deux positions rectangulaires, on aura le rapport cherché, et l'erreur due à l'inégale proportion de lumière polarisée transmise par le spectroscope est ainsi éliminée.

2° La deuxième disposition employée est fondée sur le même principe, mais le spectroscope n'est plus placé entre le polariseur et l'analyseur. La source de lumière était, soit une flamme monochromatique, soit la lumière solaire ou la lumière Drummond réfractée par un prisme et donnant un spectre qu'on recevait sur un écran ; une

petite ouverture pratiquée dans cet écran ne laissait passer qu'une région étroite du spectre, dont on pouvait préalablement connaître les longueurs d'onde extrêmes. Ces rayons, sensiblement homogènes et parallèles, traversaient le nicol mobile, puis la lame cristalline à étudier, et enfin un prisme biréfringent qui les séparait en deux faisceaux. Ceux-ci étaient reçus sur un verre dépoli et leur image diffuse examinée à la loupe.

On pouvait ainsi, après avoir exactement réglé le parallélisme des plans principaux de la lame cristalline, du prisme biréfringent et du polariseur, comme il a été dit plus haut, amener les deux images à avoir même intensité, en tournant le nicol d'un angle convenable. La formule rappelée plus haut donne le rapport des intensités.

Cette méthode a fourni des résultats contrôlant les mesures faites au moyen de la première disposition. Elle a notamment permis de constater l'influence de la diffusion qui se produit dans un grand nombre de cristaux, soit par suite de réflexions sur des clivages intérieurs, soit par la constitution même du cristal, et dont les effets perturbateurs ne peuvent souvent être éliminés des observations.

CHAPITRE II.

CRISTAUX UNIAXES.

Les phénomènes d'absorption, observés au travers des cristaux uniaxes, ne sont qu'un cas particulier de ceux que présentent les cristaux biaxes. Cependant, comme l'absorption a une relation intime avec la constitution moléculaire des milieux cristallisés, il convient d'aborder l'étude que nous poursuivons par les cristaux uniaxes qui présentent des conditions de symétrie particulièrement simples.

Lorsqu'un cristal biréfringent uniaxe manifeste une absorption élective des radiations lumineuses, cette ab-

sorption n'est pas la même pour le rayon ordinaire et pour le rayon extraordinaire.

Si les spectres d'absorption présentent des bandes plus ou moins fortes, plus ou moins fines, plus ou moins nombreuses, il est aisé de vérifier que le spectre du rayon ordinaire reste le même pour la même épaisseur de cristal traversé, quelle que soit la direction de la propagation de la lumière au travers de celui-ci. Le rayon extraordinaire, au contraire, donne un spectre variable avec la direction de propagation de ce rayon par rapport à l'axe du cristal.

On avait pensé (¹) que les variations observées par Bunsen étaient fonction de la vitesse de propagation des divers rayons et pouvaient se rapprocher de ceux qu'on observe quand on dissout une même substance colorante dans des liquides d'indices variés ; les spectres d'absorption de ces substances ainsi dissoutes se composent d'un même nombre de bandes occupant des positions différentes dans le spectre, et d'autant plus déplacées vers la région la moins réfrangible, que les indices des dissolvants sont plus grands.

Depuis que cette opinion a été émise, il a été reconnu que le déplacement des bandes dans les divers dissolvants était probablement dû à des modifications chimiques des substances absorbantes ; les expériences exposées à la suite de ce Mémoire, et relatives aux spectres d'absorption des divers composés du didyme, viennent à l'appui de cette manière de voir.

Si les positions des bandes d'absorption étaient uniquement fonction de la vitesse de propagation des radiations lumineuses correspondantes, on devrait observer, dans les cristaux uniaxes, que les spectres des divers rayons extraordinaires qui se propagent dans des direc-

(¹) KUNDT, *Pogg. Ann.*, *Jubelband*, p. 615; *Wied. Ann.*, t. IV, p. 34; 1878.

tions diversement inclinées sur l'axe seraient composés des mêmes bandes déplacées d'une quantité variable avec l'indice de réfraction correspondant.

Les expériences présentes ont montré que le phénomène était tout autre. Les bandes d'absorption observées dans les diverses directions au travers d'un même cristal *ont des positions fixes dans le spectre;* les longueurs d'onde des radiations absorbées sont constantes, mais l'intensité de l'absorption est variable, et il arrive même que, pour des directions déterminées, certaines bandes disparaissent complètement.

Nous venons de dire que les bandes d'absorption observées au travers d'un même cristal dans des conditions physiques identiques, mais dans des directions différentes, occupaient dans le spectre des positions fixes. Il convient de faire à cette occasion une remarque générale qui s'applique à l'ensemble de ce travail : c'est que, si ces bandes présentent réellement de petits déplacements, ils sont inférieurs à ceux que permettent de constater les appareils dont nous avons fait usage.

Pour le but que nous nous proposions, une dispersion trop grande aurait eu l'inconvénient de ne pas donner dans le champ visuel une portion suffisamment étendue du spectre d'absorption, alors que la présence d'un certain nombre de bandes est favorable à la comparaison des spectres entre eux. Aussi avons-nous le plus généralement fait usage d'un spectroscope à vision directe dans lequel les raies D_1 et D_2 du sodium étaient nettement dédoublées de façon à occuper environ $\frac{1}{3}$ d'une des divisions de l'échelle micrométrique de l'appareil. On voit donc qu'avec cet instrument on aurait pu apercevoir un déplacement correspondant à une variation de longueur d'onde environ moitié de la différence entre les longueurs d'onde des deux raies D.

En outre, pour bien établir la fixité des bandes au

travers d'un même cristal, nous avons étudié certains spectres avec les appareils les plus dispersifs que l'on possède aujourd'hui, notamment avec un des magnifiques réseaux tracés par la machine de M. Rowland. Ce réseau contient 14436 lignes par pouce anglais, soit 568,35 traits par millimètre. En se plaçant sous une incidence oblique, on peut voir, au minimum de déviation, le quatrième spectre de diffraction, et dans ce spectre les deux raies D_1 et D_2 dispersées de façon à former un angle de 8', 5 environ.

Dans ces conditions, avec une lunette d'ouverture et de distance focale convenables, on pouvait estimer une variation de $1^{mm} \times 10^{-8}$ dans la longueur d'onde; même avec cette extrême sensibilité les bandes d'absorption, tout en manifestant des variations d'intensité, ont paru *fixes*.

Pour étudier les spectres d'absorption du rayon extraordinaire lorsque celui-ci se propage dans des directions faisant avec l'axe des angles variés, on peut, soit tailler dans le même cristal diverses lames à faces parallèles normales à ces directions, soit prendre une lame parallèle à l'axe, la plonger dans un liquide convenablement réfringent, et lui donner des inclinaisons diverses sur la direction des rayons incidents, en faisant tourner cette lame autour d'une droite perpendiculaire à l'axe.

Si, en même temps, on a soin de disposer le polariseur de manière que la vibration lumineuse incidente soit perpendiculaire à la direction autour de laquelle se fait la rotation de la lame, on observera les diverses apparences que peuvent présenter les spectres extraordinaires. On peut ainsi faire varier la direction de la propagation du rayon extraordinaire à l'intérieur du cristal depuis la direction normale à l'axe jusqu'à une direction très inclinée dont la limite dépend des indices relatifs du cristal et du liquide dans lequel il est plongé.

On reconnaît alors que le spectre d'absorption correspondant à chaque direction est formé par la superposition,

avec des intensités variables, de deux séries de bandes dont les positions sont fixes ; l'une de ces séries, que nous appellerons *spectre ordinaire*, constitue le spectre du rayon ordinaire ; l'autre, que nous appellerons *spectre extraordinaire*, est formée de bandes qui présentent une absorption maximum pour une direction de propagation normale à l'axe et qui présentent une absorption minimum ou même disparaissent complètement lorsque la lumière se propage parallèlement à l'axe.

Si l'on définit la direction de la vibration lumineuse par celle de la section principale du nicol polariseur, on reconnaît que le *spectre ordinaire* d'absorption correspond à des vibrations lumineuses se propageant dans le cristal en restant normales à l'axe, et le *spectre extraordinaire* à des vibrations lumineuses parallèles à l'axe.

Par raison de symétrie, on voit donc que le spectre ordinaire doit être le même dans toutes les directions et subsister seul lorsque la lumière se propage parallèlement à l'axe. Pour cette direction particulière, on peut donc observer le spectre ordinaire sans le secours d'un polariseur.

Le spectre extraordinaire n'apparaît isolé que si les vibrations lumineuses qui traversent le cristal vibrent parallèlement à l'axe.

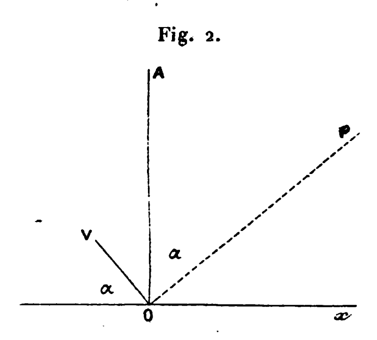
Lorsque ces vibrations font avec l'axe un angle quelconque et sortent du cristal en vibrant parallèlement à la direction des vibrations incidentes, l'expérience nous apprend que le spectre d'absorption observé est la superposition avec des intensités variables du spectre ordinaire et du spectre extraordinaire. Tout se passe donc comme si, dans le rayon extraordinaire, la vibration se décomposait réellement en deux mouvements dirigés l'un suivant l'axe, l'autre normalement à l'axe, et que ces directions fussent les seules suivant lesquelles les mouvements vibratoires se produisent à l'intérieur du cristal. Ces deux mouvements vibratoires se composeraient à leur

sortie du cristal pour donner une vibration résultante parallèle à la direction de la vibration primitive.

Nous avons cherché à vérifier numériquement les conséquences de cette hypothèse.

Soient OA l'axe du cristal (*fig.* 2), OV la direction de

Fig. 2.



la vibration extraordinaire considérée se propageant suivant OP. Nous supposons que OV se décompose en deux mouvements de même période dont les amplitudes seront OV $\cos\alpha$ et OV $\sin\alpha$, suivant les directions Ox et OA. Posons OV $= 1$: après avoir traversé l'unité d'épaisseur du cristal, chacune des composantes est affectée d'un coefficient d'affaiblissement différent, et les amplitudes deviennent $a\cos\alpha$ et $b\sin\alpha$, a et b étant des coefficients plus petits que l'unité. Ces mouvements composants donneront, en se composant de nouveau suivant OV, une amplitude résultante

$$a\cos^2\alpha + b\sin^2\alpha$$

et, l'intensité étant proportionnelle au carré de l'amplitude, on aura, pour valeur de cette intensité,

$$i = (a\cos^2\alpha + b\sin^2\alpha)^2.$$

Pour $\alpha = 0$, on a l'intensité du rayon ordinaire

$$I_o = a^2$$

quand OV est parallèle à OA, on a l'intensité du spectre extraordinaire

$$I_e = b^2;$$

en posant

$$\frac{I_e}{I_o} = \frac{b^2}{a^2} = K^2,$$

on voit que le rapport des intensités du rayon extraordinaire suivant OP et du rayon ordinaire peut s'écrire, pour la radiation considérée,

$$I_o = \left(\frac{a\cos^2\alpha + b\sin^2\alpha}{a}\right)^2 = (\cos^2\alpha + K\sin^2\alpha)^2,$$

et si l'on pose

$$\frac{i}{I_o} = K'^2,$$

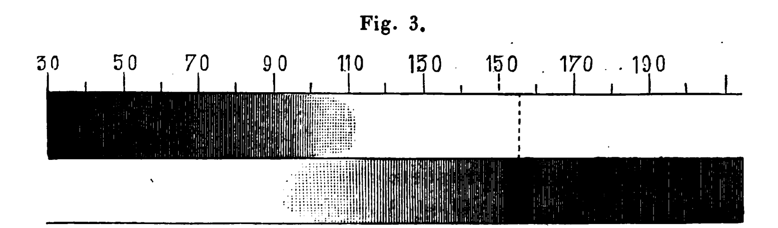
K et K' pouvant être déterminés par expérience, on aura à vérifier la relation

$$K' = \cos^2\alpha + K\sin^2\alpha.$$

La vérification a été faite avec la pennine (silicate hydraté d'alumine et de magnésie, avec fer et chrome), qui cristallise en rhomboèdres.

Les deux spectres principaux d'absorption de ce cristal sont représentés dans la figure ci-jointe (*fig.* 3), qui dis-

Fig. 3.



pense d'une description plus détaillée, le spectre supérieur représente le spectre ordinaire, le spectre inférieur, le spectre extraordinaire; les mesures photométriques ont

porté sur des radiations comprises entre les raies C et D du spectre solaire et correspondant environ à la division 70 de l'échelle figurée ci-contre, les raies D coïncidant avec la division 80; l'échelle est du reste la même que celle à laquelle ont été rapportés tous les Tableaux qui suivent et dans lesquels on a établi la correspondance entre cette échelle arbitraire et l'échelle des longueurs d'onde.

Dans un fragment de cristal de pennine on a fait tailler quatre faces, deux à deux, parallèles et presque rigoureusement équidistantes, les premières parallèles à l'axe, les secondes ayant leur normale inclinée de 60° 52′ 30″ environ sur l'axe. Au travers des faces parallèles à l'axe le rapport des intensités de la même région spectrale dans les deux rayons donnait le nombre K^2. Au travers des deux autres faces on obtenait le rapport K'^2 avec

$$\alpha = 60^\circ\, 52'\, 30''.$$

La méthode photométrique décrite plus haut, au moyen d'un spectroscope muni d'un prisme biréfringent et d'un polariseur mobile, a donné les résultats suivants :

	Faces		
	parallèles à l'axe K observé.	obliques sur l'axe $\alpha = 60^\circ 52' 30''$. $K' = \cos^2\alpha + K\sin^2\alpha$ calculé.	observé.
Première position.......	5,81	»	4,38
Seconde position........	4,30	»	3,39
Moyenne géométrique.	5,00	4,04	3,86

Les mesures photométriques faites par la seconde méthode, avec des radiations un peu moins réfrangibles transmises par un verre rouge, ont donné :

K observé.	K′ calculé.	K′ observé.
5,78	4,63	4,11
5,84	4,69	4,04

Ces nombres donnent une idée du degré d'exactitude que l'on peut attendre de ces mesures.

Si l'on observe que la diffusion intérieure tend à rapprocher les nombres observés de l'unité, on en déduira que la vérification précédente est satisfaisante, surtout lorsqu'il s'agit de décider entre la formule donnée plus haut et les formules entièrement différentes qui peuvent se déduire d'autres hypothèses sur la décomposition et la recomposition des vibrations lumineuses à l'intérieur d'un cristal.

On peut donc se rendre compte des phénomènes d'absorption dans les cristaux uniaxes, en supposant que toute vibration extraordinaire s'est décomposée à l'intérieur du cristal en deux vibrations, l'une parallèle, l'autre normale à l'axe. Ces deux directions sont du reste les seules pour lesquelles la direction de la réaction élastique intermoléculaire coïncide avec la direction du mouvement vibratoire.

Ces considérations fondamentales établies, nous allons donner la description des principaux spectres d'absorption que nous avons étudiés. Les Tableaux et les dessins qui suivent ne représentent pas la totalité des bandes dont on pourrait constater l'existence dans les spectres étudiés, mais seulement les bandes les plus facilement visibles de la région la plus lumineuse entre les raies C et G du spectre solaire. Les longueurs d'onde des bandes les plus intenses sont indiquées par des caractères différents.

La plupart des cristaux présentent dans la région ultraviolette et dans la région infra-rouge des bandes d'absorption plus ou moins nettement observables et qui n'ont pas été rapportées ici en raison de la précision moindre des observations. Pour compléter les Tableaux relatifs à chaque cristal, les spectres les plus remarquables ont été dessinés et reproduits dans les Planches ci-jointes. Les spectres des cristaux uniaxes sont groupés sur la *Pl. I*.

On a déjà vu plus haut les spectres de la pennine, qui présentent de larges régions d'absorption. Les cristaux dont il va être question donnent des spectres tout différents, comprenant des bandes nombreuses et fines.

Schéelite de Traversella.

La schéelite (tungstate de chaux) de Traversella contient du didyme, d'après M. Cossa ([1]), qui a montré, en outre, que le tungstate de didyme est isomorphe au tungstate de chaux.

Les spectres de ce cristal sont très remarquables et peuvent servir de type pour l'étude présente. Ces spectres sont figurés *Pl. I.* Les positions et les longueurs d'onde approchées des principales bandes sont indiquées dans le Tableau qui suit :

Schéelite de Traversella (Piémont).

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
77,0	594,6	»	»
78,1	592,6	78,1	592,6
80,0	588,8	»	»
80,2	588,5	80,2	588,5
81,2	586,6	81,2	586,6
82,2	584,9	**82,2**	**584,9**
85,1	579,7	85,1	579,7
86,2	577,7	»	»
88,2	574,5	**88,2**	**574,5**
116,5	533,0	117,4	531,8
119,8	529,0	120,5	528,2
121,8	526,6	»	»

Le spectre ordinaire se compose de bandes fines et peu

([1]) Cossa, *Atti della R. Accademia dei Lincei,* 3e série, vol. III 1879.

intenses; le spectre extraordinaire est, au contraire, caractérisé par deux très fortes bandes $\lambda = 584,9$ et $\lambda = 574,5$.

Si l'on examine l'absorption au travers d'une lame perpendiculaire à l'axe, même assez épaisse, on distingue avec peine les bandes fines du spectre ordinaire; mais, pour peu que la direction de la propagation s'écarte de l'axe, on voit aussitôt apparaître les deux fortes bandes du spectre extraordinaire.

Apatite jaune d'Espagne et phosphorites vertes diverses.

Certaines variétés d'apatite jaune d'Espagne (fluophosphate de chaux cristallisant en prismes hexagonaux) contiennent du didyme et manifestent quelques bandes d'absorption, ainsi que l'a observé M. Cossa. Les divers échantillons que j'ai recueillis m'ont donné les deux spectres décrits ci-après :

Apatite jaune d'Espagne.

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
»	»	75,0	598,4
79,0	591,8	79,0	591,8
80,5	588,0	80,5	588,0
81,5	586,2	81,5	586,2
»	»	**83,0**	**583,4**
84,0	**581,6**	85,5	579,5
86,8	576,6	86,2	577,7
88,1	**574,6**	88,1	574,6
»	»	117,5	531,5
»	»	118,7	530,0
121,3	527,0	120,8	527,6
»	»	123,0	525,0
131,2	515,3	134,5	511,6
164,0	482,7	»	»

Des cristaux de phosphorite verte de Jumillac et d'autres cristaux de phosphorite d'Arendal ont donné des spectres d'absorption qui n'ont pas paru différer de celui qui vient d'être décrit.

Parisite.

La parisite (carbonate de cérium, lanthane, didyme avec calcium et fluor) est un cristal très riche en didyme et donnant les spectres qui ont été figurés *Pl. I.*

L'examen de ces dessins permettra de saisir les nombreuses différences qui existent entre les deux spectres.

Les longueurs d'onde approchées des bandes dessinées sont rapportées dans le Tableau suivant :

Parisite.

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
»	»	41,8	682,5
43,7	676,8	**43,7**	**676,8**
44,9	673,5	63,0	650,0
60,6	630,0	75,2	597,9
»	»	77,1	594,4
76,5	595,4	77,8	592,7
79,2	590,5	»	»
80,5	587,9	80,5	587,9
82,0	585,2	»	»
83,5	**582,5**	83,5	582,5
»	»	**84,8**	**580,2**
85,3	579,3	»	»
86,5	577,4	86,5	577,4
87,9	575,0	87,9	575,0
»	»	88,6	573,6
»	»	**90,2**	**570,8**
»	»	113,9	536,0
»	»	114,8	535,0
116,3	532,7	116,3	532,7
117,2	531,4	117,6	531,4
120,1	528,5	**120,1**	**528,5**

Parisite (suite).

Spectre ordinaire		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
122,2	525,9	»	»
124,0	523,7	»	»
125,2	**522,7**	»	»
126,0	521,2	126,0	521,2
128,5	518,3	127,8	519,2
133,0	513,2	de 133	de 513,2
134,8	511,3	à	à
136,0	510,0	136,0	510,0
141,0	504,6	»	»
163,5	483,2	163,5	483,2
173,0	475,3	»	»
179,8	470,6	179,8	470,6
216,0	445,1	216,0	445,1

Ces spectres, dont l'aspect est tout à fait semblable à celui des spectres d'absorption des sels de didyme obtenus cristallisés artificiellement, seront utilement comparés à ces derniers dans la suite de ces recherches.

Xénotime.

Le xénotime (phosphate d'yttria avec erbine et terres analogues) donne des spectres qui se résolvent en un grand nombre de lignes fines dont l'aspect, très remarquable, a été reproduit *Pl. I*.

Le Tableau suivant donne les longueurs d'onde approchées de ces lignes :

Xénotime.

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
45,8	670,0	38,8	692,0
46,3	669,0	43,0	679,1
47,4	665,5	46,0	669,6
48,9	661,3	47,0	666,7

Xénotime (suite).

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
49,6	659,3	47,4	665,5
50,4	**656,6**	**49,9**	**658,1**
51,1	655,0	50,1	657,5
51,8	**653,1**	51,0	655,1
52,6	**651,0**	51,5	653,9
53,5	649,0	52,2	652,3
55,1	644,0	53,9	647,7
55,6	642,9	54,2	646,5
»	»	**55,1**	**644,0**
98,5	557,8	**55,6**	**642,9**
102,5	551,9	»	»
103,5	550,3	103,5	550,3
104,4	549,1	»	»
105,6	547,5	105,6	547,5
106,4	**546,2**	106,8	545,7
107,8	544,5	**107,8**	**544,5**
108,0	544,2	108,0	544,2
108,8	543,0	»	»
110,0	541,5	**110,0**	**541,5**
110,5	540,8	**111,2**	**539,8**
111,3	539,6	**111,8**	**539,0**
113,1	537,3	118,5	530,4
120,3	528,2	121,1	527,3
123,0	**525,0**	122,5	525,6
123,5	**524,4**	**123,5**	**524,4**
124,0	**523,7**	**124,0**	**523,7**
125,0	522,5	125,0	522,5
125,7	**521,6**	»	»
126,2	**521,0**	126,1	521,2
153,5	492,3	**151,6**	**494,2**
157,2	**488,9**	153,0	492,8
158,1	488,1	158,4	487,8
159,0	487,3	»	»
160,1	486,3	»	»
195,1	458,6	»	»
200,2	455,3	»	»
207,3	450,6	»	»

Zircons-jargons uranifères.

Les zircons ou jargons, qu'on trouve en Norwège et à Ceylan, donnent des spectres à bandes observés par M. Sorby (¹) qui, après avoir cru à l'existence d'un corps nouveau, le *jargonium,* a reconnu que l'absorption était due à la présence de l'uranium qu'il pensait devoir former une combinaison spéciale avec la zircone. J'ai eu l'occasion de montrer (²) que ces bandes étaient tout à fait semblables à celles que donnent les composés de protoxyde d'uranium, dont les spectres n'avaient pas été étudiés jusqu'alors, et qu'elles révèlent dans le zircon la présence d'un composé uraneux.

Le Tableau suivant donne les positions et les longueurs d'onde des bandes que j'ai observées dans divers échantillons :

Zircon uranifère.

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
39,2	691,0	»	»
»	»	42,0	682,0
48,1	668,5	»	»
49,9	658,0	49,5	659,3
51,3	654,4	52,3	652,0
»	»	64,5	621,0
»	»	67,5	614,0
79,2	590,2	79,5	589,1
80,8	587,1	80,8	587,1
95,5	562,1	»	»
»	»	109,0	542,6
112,6	537,8	»	»
130,5	516,0	»	»
132,8	513,4	»	»
135,0	521,0	»	»
163,9	483,0	»	»

(¹) Sorby, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 58; *Phil. Mag.*, t. XXXIX, p. 35.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sc.*, t. CI, p. 1252.

A ces exemples, on peut encore ajouter les spectres de l'idocrase (orthosilicate d'alumine et de chaux, des oxydes ferrique, ferreux, de magnésie, quelquefois de potasse, d'oxyde de cuivre et de manganèse). Le spectre ordinaire contient une bande caractéristique à la division 189 du micromètre $\lambda = 462,5$, qui disparaît dans le spectre extraordinaire.

Les phénomènes qui viennent d'être décrits suffisent à montrer comment l'absorption se manifeste dans les cristaux uniaxes. La finesse de certaines bandes rend compte de la précision avec laquelle on a pu constater leur fixité, lorsque la lumière se propage dans diverses directions au travers du cristal. Les aspects si différents du spectre ordinaire et du spectre extraordinaire de certains cristaux ont permis de reconnaître la présence de ces deux groupes de bandes dans le spectre des rayons extraordinaires se propageant dans une direction oblique sur l'axe du cristal.

Les faits fondamentaux qui résultent de ces observations et qu'il convient de rappeler en terminant ce Chapitre sont donc les suivants :

1° Les bandes observées au travers d'un même cristal ont des positions fixes dans le spectre; leur intensité seule varie.

2° Les spectres d'absorption observés dans des directions quelconques au travers d'un cristal uniaxe sont formés par la superposition de deux séries de bandes correspondant l'une à des vibrations normales à l'axe, l'autre à des vibrations parallèles à l'axe.

3° Pour tout rayon ordinaire, c'est-à-dire pour toute vibration normale à l'axe, le spectre d'absorption est le même à égalité d'épaisseur de matière traversée. Pour tout rayon extraordinaire, c'est-à-dire pour toute vibration orientée dans le plan de l'axe du cristal et de la direction de propagation, le spectre d'absorption est le même que si cette vibration se décomposait en deux autres, l'une pa-

rallèle à l'axe, l'autre normale à l'axe, pour se composer de nouveau à la sortie du cristal et former une vibration résultante parallèle à la direction de la vibration lumineuse incidente.

CHAPITRE III.

CRISTAUX BIAXES.

La coïncidence que l'on vient de constater entre les directions de symétrie des phénomènes d'absorption et les directions principales d'élasticité optique dans les cristaux uniaxes permettait de prévoir que des relations du même ordre entre l'absorption et l'élasticité optique se retrouveraient dans les cristaux biaxes.

On sait que les conditions de symétrie cristallographique permettent de classer ces cristaux en trois systèmes :

1° Les cristaux orthorhombiques ayant trois axes de symétrie rectangulaires. Les trois axes principaux d'élasticité optique coïncident pour toutes les couleurs avec ces trois directions. Il paraît évident que, pour ces cristaux, les phénomènes d'absorption doivent également être symétriques par rapport à ces trois mêmes directions.

2° Les cristaux clinorhombiques ayant un seul axe de symétrie et un plan de symétrie. L'axe de symétrie cristallographique est un axe principal d'élasticité optique pour toutes les couleurs ; les deux autres axes rectangulaires d'élasticité optique pour les diverses couleurs peuvent être orientés d'une manière quelconque dans le plan de symétrie.

3° Les cristaux anorthiques pour lesquels il n'y a pas de direction principale d'élasticité optique commune à toutes les couleurs. Les trois directions principales rectangulaires d'élasticité optique peuvent avoir une orientation quelconque dans le cristal.

La dispersion des axes d'élasticité optique pour les

diverses couleurs est en général très faible, de sorte que, si l'on excepte quelques cas singuliers, en se rapportant aux trois directions principales d'élasticité optique pour une certaine couleur, on s'écarte peu des directions principales relatives aux autres couleurs.

Dans les recherches présentes, on a pris comme repères les trois directions principales d'élasticité optique pour les radiations jaunes des raies D de la soude; pour plus de rigueur, il conviendra de considérer dans chaque cas le système trirectangle des directions principales correspondant à chacune des radiations simples dont on se propose d'étudier l'absorption, directions qui, généralement, diffèrent peu les unes des autres.

Ces considérations préliminaires établies, on peut rendre compte, comme il suit, des phénomènes observés.

Lorsqu'on taille, dans un même cristal donnant des bandes d'absorption, diverses lames à faces parallèles, d'égale épaisseur, et prises dans des directions diverses par rapport aux axes cristallographiques, et qu'on examine au travers de ces lames l'absorption des radiations lumineuses polarisées, on observe que le spectre d'absorption varie, soit avec l'orientation de la vibration lumineuse incidente, soit avec la direction suivant laquelle la lame a été taillée.

Ces variations consistent, comme pour les cristaux uniaxes, non en des déplacements, mais en des variations d'intensité de bandes qui apparaissent ou disparaissent à des positions fixes dans le spectre.

Pour une même lame traversée normalement par la lumière polarisée, les spectres d'absorption obtenus en orientant la vibration incidente dans des azimuts divers sont formés par la superposition de deux séries de bandes dont chacune s'obtient isolée lorsque la vibration incidente est parallèle à l'une ou à l'autre des sections principales de la lame.

Si l'on plonge cette même lame dans un liquide convenablement réfringent en lui donnant des orientations diverses par rapport à la direction des radiations incidentes, on observe des variations d'un autre ordre. Chacune des séries de bandes obtenues en faisant tourner le polariseur se modifie avec l'orientation de la lame. Dans ces conditions, la lumière se propage au travers du cristal dans des directions diversement orientées par rapport aux axes cristallographiques.

Des modifications analogues s'observent en substituant à une lame une autre plaque taillée dans une direction différente.

Afin de donner à chaque lame les orientations convenables, il importe de pouvoir faire tourner celle-ci sur elle-même autour d'un axe parallèle à la plaque, et autour d'un axe normal à cette plaque. Les modifications apportées à l'appareil qui sert à mesurer les angles des axes optiques, et qui ont été décrites plus haut (*fig.* 1), ont permis de réaliser ces deux mouvements en maintenant plongée dans l'huile la lame étudiée.

Lorsqu'on opère comme il vient d'être dit plus haut, on observe généralement que, pour tout mouvement de la plaque cristalline, les bandes d'absorption varient d'intensité.

Cependant, si la vibration lumineuse incidente est parallèle à l'axe de rotation de la lame, et si en même temps un des trois axes d'élasticité optique du cristal pour une radiation de longueur d'onde déterminée coïncide avec la direction de cet axe, l'intensité de la bande correspondant à cette longueur d'onde ne subit pas, par le fait de la rotation du cristal, d'autres variations que celles qui résultent de petites différences dans l'épaisseur de la matière traversée.

Si l'axe de rotation coïncide avec un axe d'élasticité commun à toutes les couleurs, le spectre d'absorption tout

entier restera invariable. Si la coïncidence n'est qu'approchée, les variations du spectre seront très faibles.

Lorsqu'une vibration lumineuse se propage au travers d'un cristal en restant parallèle à l'une des directions principales d'élasticité optique, les bandes des spectres d'absorption présentent généralement leur maximum ou leur minimum; certaines bandes, par exemple, disparaissent et ne reparaissent pas quelle que soit l'obliquité de la lame, c'est-à-dire quelle que soit la direction de la propagation du mouvement vibratoire orienté parallèlement à l'axe d'élasticité optique considéré.

On peut formuler le principe suivant :

L'absorption correspondant à une vibration lumineuse de longueur d'onde déterminée, orientée parallèlement à l'un des axes d'élasticité optique correspondant à cette longueur d'onde, est la même, à égalité d'épaisseur de matière traversée, quelle que soit la direction suivant laquelle se propage cette vibration.

L'absorption ne dépend donc que de la direction de la vibration lumineuse à l'intérieur du cristal.

Considérons, comme nous l'avons fait plus haut, une lame à faces parallèles, taillée dans un cristal. Nous savons qu'une vibration lumineuse tombant normalement sur cette lame, et orientée dans un azimut quelconque, se décompose à l'intérieur de la lame en deux mouvements vibratoires rectangulaires orientés suivant les sections principales de la lame; nous ne devrons donc observer au travers de cette lame que deux séries de bandes, ou deux spectres correspondant aux vibrations parallèles aux deux sections principales de la lame.

Les intensités des deux rayons réfractés dans ces conditions sont données par la loi de Malus. La même loi donnera les intensités des spectres observés.

Il importe, avant d'aller plus loin, de définir ce que

nous entendons par intensité d'un spectre d'absorption, ou par intensité d'une bande. L'intensité lumineuse d'une bande est l'intensité lumineuse de la région du spectre recouverte par cette bande. Elle est nulle si l'absorption est complète, et si la bande est la plus noire possible; elle est maximum si la bande disparaît.

Il est parfois commode d'exprimer les apparences observées en disant qu'une bande qui devient de plus en plus sombre devient de plus en plus forte, et de considérer l'*intensité de l'absorption* au lieu de l'intensité lumineuse. On pourra prendre pour mesure de l'intensité de l'absorption la différence entre l'intensité lumineuse de la région absorbée et l'intensité lumineuse de la même région, s'il n'y avait pas d'absorption.

Il est facile de voir que l'une et l'autre de ces deux grandeurs suivent la loi de Malus.

En effet, soit α l'angle que fait la section principale du polariseur avec l'une des directions principales de la lame en question, les intensités des deux rayons réfractés seront $\cos^2\alpha$, et $\sin^2\alpha$ s'il n'y a pas d'absorption, en prenant pour unité l'intensité de la vibration incidente. S'il y a absorption inégale de ces rayons, les intensités lumineuses deviendront $a\cos^2\alpha$ et $b\sin^2\alpha$, a et b étant des coefficients plus petits que l'unité. L'intensité de l'absorption définie plus haut serait $(1-a)\cos^2\alpha$ et $(1-b)\sin^2\alpha$.

On peut donc dire que le spectre d'absorption correspondant à une direction déterminée apparaît avec une intensité proportionnelle au carré du cosinus de l'angle que fait cette direction avec la direction de la vibration lumineuse.

Il résulte des faits exposés plus haut que, pour une direction déterminée de propagation de la lumière, on observe seulement deux spectres d'absorption caractéristiques correspondant aux deux seules directions de vibrations pour lesquelles les mouvements vibratoires se propagent

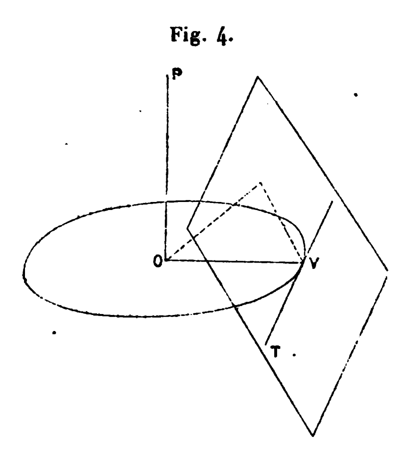
suivant la direction considérée en restant parallèles à leur orientation primitive. Ces directions de vibrations sont, d'après la théorie de Fresnel, parallèles aux axes de la section faite dans l'ellipsoïde inverse d'élasticité optique par le plan normal à la direction de propagation.

Si l'on se propose d'étudier l'absorption correspondant à un mouvement vibratoire dirigé suivant une direction déterminée, il faut donc : 1° orienter les vibrations lumineuses incidentes suivant cette direction; 2° faire en sorte que la propagation de la lumière au travers du cristal ait lieu parallèlement à la direction, généralement unique, suivant laquelle cette vibration peut se propager en restant parallèle à son orientation primitive.

On peut voir facilement, d'après la théorie de Fresnel, que pour une direction déterminée de la vibration il y a toujours une direction, et en général une seule suivant laquelle la vibration se propage dans un cristal en restant parallèle à elle-même.

Soient, en effet, O (*fig.* 4) le centre de l'ellipsoïde inverse

Fig. 4.



d'élasticité optique, OV la direction de la vibration considérée, et V l'intersection de cette droite avec l'ellip-

soïde. Pour trouver une direction OP, telle que OV se propage sans altération, il suffit de trouver un plan OVT, tel que l'un des axes de la section de l'ellipsoïde par ce plan soit OV, ou, en d'autres termes, tel que la tangente VT à l'ellipse déterminée par le plan cherché sur l'ellipsoïde soit normale à OV. Par le point V, menons le plan tangent à l'ellipsoïde; toute droite menée dans ce plan par le point V sera tangente à l'intersection de l'ellipsoïde et du plan passant par cette droite et la droite OV. Or, par le point V, on peut toujours mener dans le plan considéré une droite VT, et généralement une seule qui soit normale à OV; il n'y a donc généralement qu'un plan OVT, et par suite qu'une seule direction OP satisfaisant à la question. Dans le cas particulier où la direction OV est normale au plan tangent de l'ellipsoïde, c'est-à-dire si OV coïncide avec un des trois axes de l'ellipsoïde, on voit que la vibration peut se propager sans altération, suivant toutes les directions comprises dans le plan qui lui est perpendiculaire.

Il a paru nécessaire de rappeler ces conséquences de la théorie de Fresnel pour montrer de quelle manière devaient être dirigées les recherches.

Il importait donc d'examiner les spectres correspondant à des vibrations orientées dans des directions diverses, en se plaçant dans les conditions pour lesquelles ces vibrations se propagent en restant parallèles à leur direction primitive. On pouvait y parvenir, soit en faisant tailler de très nombreuses lames à faces parallèles dans les directions les plus diverses; soit, plus simplement, en faisant travailler un petit nombre de plaques, en les plongeant dans un liquide convenablement réfringent, et en donnant à ces lames des inclinaisons diverses sur la direction des rayons incidents, comme on l'a décrit plus haut.

On reconnaît alors que les spectres d'absorption obser-

vés ainsi dans toutes les directions sont formés par des bandes pouvant le plus généralement se grouper en trois séries qui présentent leur maximum d'absorption lorsque la vibration est parallèle à l'un des axes d'élasticité optique, et leur minimum lorsque la vibration est parallèle à l'un des deux autres axes.

Dans les cristaux orthorhombiques, ces trois directions paraissent les mêmes pour toutes les bandes. Avec les cristaux clinorhombiques on ne voit en même temps les bandes d'une même série avec leur intensité maxima ou minima que dans le cas où la vibration est parallèle à l'axe de symétrie binaire du cristal.

Le plus généralement les maxima et les minima de toutes les bandes d'une même série ont lieu pour des directions voisines; cependant il peut arriver, comme on le verra plus loin, que certaines bandes aient des directions principales d'absorption très différentes les unes des autres.

On a fait tailler, pour chacun des cristaux étudiés, des plaques à faces parallèles, d'égale épaisseur et orientées, l'une normalement à la bissectrice aiguë de l'angle des axes optiques, l'autre normalement à la bissectrice de l'angle obtus des mêmes axes, et la troisième parallèle au plan des axes. Ces lames, qui ont été très habilement taillées par M. Werlein, ont été réglées pour la lumière jaune D, mais la faible dispersion des axes d'élasticité optique a permis de les regarder comme sensiblement normales aux directions principales pour les autres radiations : du reste, par de petites inclinaisons des lames, on pouvait corriger l'influence de la dispersion cristalline.

Ces plaques ont donné des spectres caractéristiques, deux à deux identiques et correspondant à des vibrations dirigées suivant la bissectrice aiguë, la bissectrice obtuse ou l'axe moyen. D'après ce qu'on a vu plus haut, ces spectres peuvent généralement recevoir le nom de *spectres princi-*

paux, et nous les désignerons par les noms de *spectre de la bissectrice aiguë, spectre de l'axe moyen, spectre de la bissectrice obtuse.*

Avant d'aborder la description des spectres obtenus avec les divers cristaux, il convient d'appeler l'attention sur les considérations suivantes :

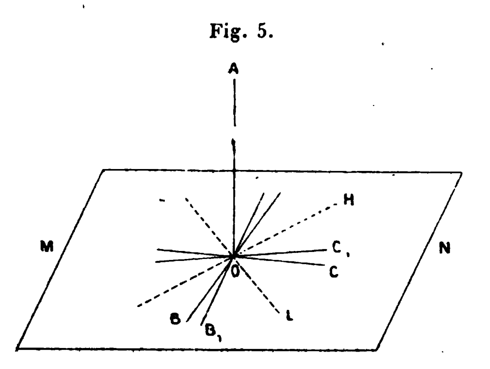
Dans un cristal orthorhombique, tous les phénomènes optiques sont symétriques par rapport à trois axes rectangulaires; prenons une lame de ce cristal parallèle à deux de ces axes, plongeons-la dans l'huile, et faisons-la tourner autour d'une droite parallèle à l'un des axes, en ayant soin que les vibrations lumineuses incidentes soient normales à l'axe de rotation; on observe alors dans le spectre d'absorption des variations qui sont les mêmes pour des positions symétriques de la lame de part et d'autre de la position normale aux radiations incidentes.

Par exemple, si la lame a été taillée normalement à la bissectrice obtuse, et si l'axe de rotation est parallèle à la bissectrice aiguë, le spectre observé quand la lame sera normale aux radiations incidentes sera le spectre moyen, et il tendra progressivement vers le spectre de la bissectrice obtuse quand la lame fera avec sa position primitive un angle de plus en plus grand, quel que soit le sens de la rotation; les variations seront les mêmes de part et d'autre de la position première.

Il pourra n'en être pas de même pour un cristal clinorhombique. Prenons en effet une lame d'un cristal clinorhombique parallèle à deux des axes d'élasticité optique et contenant l'axe de symétrie binaire; puis, après l'avoir immergée, faisons-la tourner autour d'une direction parallèle à l'axe de symétrie. La vibration lumineuse incidente, normale à l'axe de symétrie, se propagera dans le cristal en vibrant successivement suivant les diverses directions contenues dans le plan de symétrie g_1. Soient MN (*fig.* 5) ce plan et OA l'axe de symétrie binaire.

La symétrie cristallographique impose seulement aux phénomènes d'absorption dus aux mouvements vibratoires lumineux contenus dans le plan MN d'être symétriques par rapport au point O. Pour les diverses couleurs, un des

Fig. 5.



axes d'élasticité optique coïncide toujours avec OA, les autres axes rectangulaires sont dispersés dans le plan g_1, et généralement la dispersion est faible; soient OB, OB_1, OC, OC_1 ces directions.

On sait d'abord qu'il y a toujours une direction principale d'absorption dirigée suivant l'axe commun OA. Si tous les maxima et minima d'absorption coïncidaient avec les directions OB, OC, les phénomènes ne différeraient pas notablement de ceux que présentent les cristaux orthorhombiques; mais cette coïncidence n'existe pas nécessairement, et, dans certains cristaux, une ou plusieurs bandes ont leurs directions principales d'absorption, toujours dans le plan g_1, mais orientées dans des directions telles que OL, OH, très différentes des directions principales d'élasticité optique correspondant aux longueurs d'onde des régions absorbées. Dans ce cas, en faisant tourner la lame en question autour de OA, les variations des spectres d'absorption ne seront plus symétriques de part et d'autre des directions moyennes de OB et de OC,

Au contraire, si l'on fait tourner la même lame autour de l'autre axe contenu dans son plan, autour de OB par exemple, les phénomènes d'absorption observés de part et d'autre de la position normale de la lame sur les radiations incidentes seront symétriques, comme pour un cristal orthorhombique. En effet, dans ces conditions, les vibrations lumineuses sont contenues dans le plan AOC, lequel possède deux directions de symétrie rectangulaires, l'axe OA, et la trace OC du plan de symétrie MN.

Les phénomènes d'absorption restent, comme on le voit, soumis aux seules conditions de symétrie qu'impose la forme cristalline.

L'étude détaillée d'un cristal clinorhombique présentant de nombreuses bandes d'absorption montrera toutes les particularités que l'on peut observer dans les phénomènes d'absorption, et permettra de traiter plus rapidement les questions relatives aux autres cristaux.

Phénomènes d'absorption observés avec le sulfate de didyme.

Nous avons choisi pour cette étude détaillée le sulfate de didyme. C'est avec ce corps que Bunsen, ainsi qu'on l'a rappelé plus haut, a observé pour la première fois des changements dans les spectres d'absorption. La propriété de s'altérer relativement peu à l'air a fait choisir ce sel de préférence à d'autres cristaux artificiels de sels de didyme, les nitrates ou les chlorures, qui sont déliquescents.

Je dois à l'obligeance de M. Debray d'avoir pu étudier de très beaux cristaux de sulfate de didyme ayant plusieurs millimètres de côté. Ce sont des prismes clinorhombiques; la formule du composé est $Di^2(SO^4)^3 + 8H^2O$; au point de vue optique, ces cristaux sont positifs. La bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est l'axe de symétrie.

Diverses plaques ont été taillées dans ces cristaux, les unes très minces donnant les courbes isochromatiques, les autres plus épaisses. Ces plaques étaient taillées soit perpendiculairement à l'une des bissectrices des axes, soit parallèles au plan des axes. D'autres plaques ont été taillées normalement à l'un des axes optiques. Je citerai comme exemple les épaisseurs de trois plaques qui ont servi à des mesures spéciales; ces épaisseurs ont été prises à la température de 25° C.

	mm
Plaque perpendiculaire à la bissectrice aiguë...........	1,349
Plaque parallèle aux axes..............................	1,249
Plaque perpendiculaire à la bissectrice obtuse..........	1,307

Les directions de ces plaques sont relatives à la lumière jaune D.

On a mesuré les angles des axes avec les diverses plaques plongées dans l'huile.

Deux groupes de mesures comprenant chacune de nombreuses séries exécutées les unes l'hiver à une température moyenne de + 6°, l'autre l'été à une température de + 25°, montrent une variation notable des axes optiques par la chaleur.

Chaque série comprenait des observations conjuguées avec des lames perpendiculaires à chacune des bissectrices, afin d'en déduire l'angle vrai des axes. On pouvait en outre déduire des angles apparents le rapport entre l'indice moyen n_m du cristal et l'indice de l'huile n_1, pour les mêmes radiations D. On a ainsi obtenu comme moyennes de nombreuses séries les résultats suivants :

	Angle des axes.			
	Demi-angle apparent dans l'huile		Demi-angle	Rapport
t.	aigu.	obtus.	vrai.	$\frac{n_m}{n_1}$.
+ 6°.....	44° 6′ 34″	51°29′ 36″	41°39′	1,047
+25°.....	44°38′	51° 4′ 30″	42° 5′ 4″	1,048

Soit à la température de $+ 25^\circ$

$$2v = 84^\circ 10'.$$

Les indices de l'huile pour la raie D, mesurés à diverses températures, sont les suivants :

$+ 6^\circ$	1,4803
$+ 25$	1,4771
$+ 27$	1,4769

D'autre part, au moyen des spectres cannelés, en répétant l'expérience classique de MM. Fizeau et Foucault et en relevant les longueurs d'onde moyennes des cannelures, on a obtenu pour les différences des trois indices

$$n_a - n_m = 0,0113,$$
$$n_m - n_o = 0,0087,$$
$$n_a - n_o = 0,0200.$$

On déduit des nombres précédents, pour les trois indices principaux du cristal relatifs aux rayons jaunes D et à la température de 25°

$$n_a = 1,5592,$$
$$n_m = 1,5479,$$
$$n_o = 1,5392,$$

correspondant à des vibrations lumineuses parallèles à la bissectrice aiguë, à l'axe moyen et à la bissectrice obtuse.

Les lames taillées dans les trois directions indiquées plus haut ont donné les trois spectres principaux figurés *Pl. II*. On n'a représenté que les bandes comprises entre les raies C et G du spectre solaire. L'inspection de ces dessins dispense d'une plus longue description. Les longueurs d'onde approchées de ces bandes sont données dans le Tableau suivant :

Sulfate de didyme.

Vibrations parallèles

à la bissectrice aiguë.		à l'axe moyen.		à la bissectrice obtuse.	
Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.
»	»	39,5	690,0	39,5	690,0
»	»	40,0	688,5	»	»
41,0	685,5	41,0	685,5	41,0	685,5
»	»	44,0	676,1	»	»
45,1	672,8	45,1	672,8	45,1	672,8
58,5	635,5	»	»	»	»
59,2	633,5	58,8	634,5	58,8	634,5
61,3	628,5	»	»	»	»
62,1	626,7	61,9	627,0	61,9	627,0
63,0	624,5	»	»	»	»
63,8	622,5	63,4	623,5	63,4	623,5
73,4	601,7	»	»	73,4	601,7
74,2	599,8	»	»	74,2	599,8
»	»	»	»	76,0	596,4
»	»	»	»	76,7	595,0
77,2	594,2	77,2	594,2	»	»
78,2	592,3	»	»	78,2	592,3
»	»	78,8	591,1	»	»
79,6	589,5	79,6	589,5	»	»
»	»	»	»	81,2	586,6
81,5	586,0	81,5	586,0	81,8	585,5
82,9	583,5	82,9	583,5	82,9	583,5
84,2	581,3	84,2	581,3	84,2	581,3
85,5	579,0	85,5	579,0	85,5	579,0
»	»	86,1	577,9	86,6	577,2
87,0	576,4	»	»	»	»
87,8	575,1	87,8	575,1	87,8	575,1
88,4	573,9	88,4	573,9	88,4	573,9
89,9	571,7	89,9	571,7	89,9	571,7
115,2	534,5	115,2	534,5	»	»
»	»	116,4	533,0	116,0	533,5
117,0	532,3	117,0	532,3	»	»
»	»	118,1	531,0	118,1	531,0
119,0	530,0	119,0	530,0	119,0	530,0

Sulfate de didyme (suite).

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.
120,4	**528,2**	120,4	528,2	120,4	528,2
»	»	121,5	527,0	121,2	527,3
121,9	526,4	122,0	526,3	121,9	526,4
123,3	**524,6**	**123,3**	**524,6**	**123,3**	**524,6**
»	»	124,0	523,7	»	»
125,5	**521,9**	**125,5**	**521,9**	125,5	521,9
127,3	519,7	127,3	519,7	de 127,0	520
129,5	517,2	129,5	517,2	à	à
132,5	513,8	132,5	513,8	130,0	516,7
»	»	133,6	512,6	»	»
134,5	**511,7**	**134,5**	**511,7**	**134,5**	**511,7**
142,5	503,2	»	»	»	»
»	»	143,8	501,8	»	»
163,0	483,6	»	»	**163,0**	**483,6**
164,7	**482,2**	**164,7**	**482,2**	**164,7**	**482,2**
170,5	477,4	170,5	477,4	170,5	477,4
171,7	476,4	171,7	476,4	»	»
»	»	174,1	474,5	»	»
176,2	472,8	»	»	176,2	472,8
»	»	177,0	472,2	»	»
178,0	**471,5**	178,0	471,5	**178,0**	**471,5**
179,9	470,0	**179,9**	**470,0**	**179,3**	**470,3**
185,0	466,0	»	»	»	»
214,0	446,5	»	»	214,0	446,5
»	»	216,0	445,2	»	»
»	»	219,5	443,1	»	»
237,0	433,0	237,0	433,0	»	»
245,5	**428,7**	**245,5**	**428,7**	**245,5**	**428,7**

En examinant les dessins de la *Pl. II*, on reconnaît qu'un grand nombre de bandes ont leur minimum ou leur maximum d'absorption pour des directions des vibrations lumineuses très voisines de celles qui sont indiquées dans cette Planche. Il semble donc, pour ces bandes, que les spectres dessinés soient les spectres principaux d'absor-

ption. Le spectre qui correspond à l'axe de symétrie, c'est-à-dire à la bissectrice aiguë, est notamment très riche en bandes très intenses, et l'on sait que cette direction est une direction de symétrie pour toutes les bandes. Il n'en est pas de même pour les autres directions principales d'absorption, qui sont toutes contenues dans le plan g_1, mais qui ne coïncident pas nécessairement avec les directions principales d'élasticité optique auxquelles nous avons rapporté les dessins des spectres ci-dessus figurés.

On rencontre en effet certaines bandes, la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) par exemple, qui paraît présenter à peu près la même intensité dans les trois spectres principaux. Cette bande a deux de ses directions principales orientées dans le plan g_1 à 42° des axes d'élasticité. Si l'on opère, comme il a été dit plus haut, en faisant tourner une lame de sulfate de didyme plongée dans l'huile, autour de l'axe de symétrie, de façon qu'une vibration lumineuse incidente normale à cet axe se propage dans la lame en vibrant successivement suivant toutes les directions du plan g_1, on voit, suivant le sens dans lequel on tourne la lame, cette bande 89,9 soit devenir beaucoup plus noire, soit s'affaiblir et disparaître complètement pour une direction déterminée de la lame. D'autres bandes présentent en même temps le même phénomène; telles sont les bandes suivantes :

Micromètre.	Longueur d'onde.
78,2	592,3
84,2	581,3
89,9	571,7
125,5	521,9
163,0	483,6
164,7	482,2
178,0	471,5
179,9	470,0

Le quatrième dessin de la *Pl. II* donne l'aspect du spectre d'absorption obtenu en tournant la lame de façon

que la vibration lumineuse à l'intérieur du cristal fasse, dans le plan g_1, un angle de 42° avec l'axe moyen.

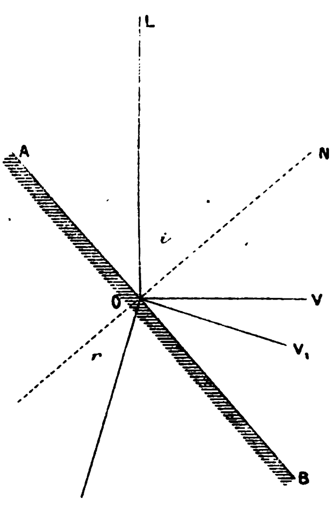
Pour quelques-unes de ces bandes, le phénomène de disparition dans ces directions *anomales* présente une très grande netteté, et, si la fente du spectroscope est assez fine, on voit la bande, d'abord très large, se réduire à une ligne presque imperceptible, d'une extrême finesse. Les bandes 89,9 et 125,5 sont particulièrement remarquables à ce point de vue.

On peut se proposer de déterminer les directions de ces disparitions de bandes en les rapportant aux axes principaux d'élasticité optique. Si les axes optiques avaient été contenus dans le plan g_1, comme cela arrive pour d'autres cristaux, il eût été commode de rapporter les diverses directions de disparition à celles des axes optiques; mais, dans le cas du sulfate de didyme, on a dû les rapporter aux normales aux lames étudiées; bien que ces lames eussent été travaillées avec soin, les erreurs commises sur l'orientation de ces lames n'ont pu être éliminées complètement et limitent la précision des mesures. Chaque lame était d'abord réglée normalement à la direction des rayons incidents, puis on notait l'angle dont il fallait tourner la lame dans l'huile, pour observer la disparition de la bande étudiée. On observe ainsi une direction apparente dans l'huile, qu'il faut corriger de la réfraction intérieure dans la lame. Soient AB (*fig.* 6) la lame, ON la normale, OV la direction de la vibration incidente dans l'huile : OV_1 est la direction réelle de la vibration. On a rapporté toutes les directions à celle de l'axe moyen; pour la lame perpendiculaire à la bissectrice obtuse, AB est l'axe moyen; l'angle observé $\alpha_1 = VOB$ est égal à l'angle d'incidence i; l'angle vrai $x = V_1OB$ est égal à l'angle de réfraction r et l'on a

$$\frac{\sin x}{\sin \alpha_1} = \frac{n_1}{n_x}, \tag{1}$$

n_1 indiquant l'indice de réfraction dans l'huile, et n_x l'indice dans le cristal pour la direction de vibration cherchée.

Fig. 6.



Au contraire, avec la lame perpendiculaire à l'axe moyen, ON sera l'axe moyen ; l'angle observé α_2 est égal à $VON = 90^\circ - i$, l'angle cherché $x = V_1ON = 90^\circ - r$, et, comme on a toujours $\frac{n_x}{n_1} = \frac{\sin i}{\sin r}$, on en déduira

$$\frac{\cos x}{\cos \alpha_2} = \frac{n_1}{n_x}. \tag{2}$$

En divisant membre à membre les relations (1) et (2), on élimine l'indice inconnu n_x, et l'on obtient

$$\operatorname{tang} x = \frac{\sin \alpha_1}{\cos \alpha_2}.$$

Le calcul est du reste identique à celui qu'on applique à la mesure de l'angle vrai des axes optiques.

Pour la bande 89,9, on a trouvé, comme résumé de nombreuses observations, les valeurs suivantes :

Angle apparent avec l'axe moyen dans l'huile.

	Plaque perpendiculaire	
t.	à la bissectrice obtuse.	à l'axe moyen.
$+ 6^\circ$.............	$\alpha_1 = 43^\circ 25'$	»
$+ 25^\circ$.............	$\alpha_1 = 43^\circ 54'$	$\alpha_2 = 40^\circ 7' 30''$

On en déduirait, pour $t = 25^\circ$C.,

$$x = 42^\circ 10',$$

et l'on tirerait de cette valeur le rapport

$$\frac{n_x}{n_1} = 1{,}032.$$

Comme vérification, on peut calculer dans le plan g_1 quels seraient, d'après la théorie de Fresnel, les indices correspondant à diverses directions, car on connaît les deux indices principaux, pour les rayons D. Pour

$$x = 42^\circ 10'$$

on trouverait $n_x = 1{,}5440$, et, comme on sait que

$$n_1 = 1{,}4771,$$

on en déduirait

$$\frac{n_x}{n_1} = 1{,}0453.$$

La différence entre la valeur calculée et la valeur 1,032, déduite de l'expérience, montre l'ordre de grandeur des erreurs. Le Tableau suivant contient les valeurs calculées du rapport $\frac{n_x}{n_1}$ à la température de 25° pour diverses directions du plan g_1 que nous aurons à considérer plus loin.

Angles avec l'axe moyen.	$\frac{n_x}{n_1}$.
0°	1,0480
27	1,0467
42	1,0453
54	1,0442
75	1,0426
90	1,0420

On peut se rendre compte des erreurs dues à la taille des plaques en substituant la valeur de $\frac{n_x}{n_1}$ dans les relations (1) et (2) données plus haut : pour

$$\alpha_1 = 43^\circ 54'$$

on aurait

$$x_1 = 41^\circ 33' 20'',$$

et pour

$$\alpha_2 = 40^\circ 7' 30''$$

on aurait

$$x_2 = 42^\circ 59' 10''.$$

La moyenne des deux nombres

$$\frac{x_1 + x_2}{2} = 42^\circ 16' 15''$$

est très voisine du nombre 42° 10′ trouvé directement ; mais les différences entre x_1 et x_2 prouvent que l'on a pu faire une erreur de plus de 50′ en prenant les normales aux lames pour l'axe moyen ou pour la bissectrice obtuse.

On ne peut donc pas répondre de plus de ½ degré d'exactitude pour le nombre 42° 10′.

L'erreur provient presque exclusivement des défauts d'orientation des lames ; car l'observation de la disparition des bandes se fait avec une précision de quelques minutes d'angle, et une petite différence dans l'orientation de l'axe de rotation de la lame suivant l'axe de symétrie n'apporterait qu'une faible perturbation.

Il convient de faire remarquer la variation très notable de l'angle apparent α avec la température.

Ainsi la même lame perpendiculaire à la bissectrice obtuse a donné

$$t = +6^\circ, \qquad \alpha = 43^\circ 25',$$
$$t = +24^\circ,6, \qquad \alpha = 43^\circ 51'.$$

Les nombres cités plus haut montrent que, malgré la précision de certains pointés, on n'a pu répondre de plus de $\frac{1}{2}$ degré dans la détermination de la direction anomale de la bande 89,9. Pour d'autres bandes, l'incertitude sur la position exacte du minimum ou du maximum d'absorption peut atteindre 1°. Toutefois, il a paru intéressant de dresser une sorte de Carte des directions anomales de disparition de diverses bandes dans le plan g_1 (*fig.* 7), en prenant pour repères fixes la bissectrice obtuse et l'axe moyen relatifs aux rayons jaunes D.

Nous avons adopté, pour la direction de disparition de la bande 89,9 ($\lambda = 471,7$), l'angle de 42° 10' avec l'axe moyen.

La direction de disparition de la bande 125,5 $\lambda = 521,9$ fait environ un angle apparent de 16° 42' avec la bissectrice obtuse. Cet angle a été déterminé avec une plaque perpendiculaire à l'axe moyen; or, pour cette direction, on a $\frac{n_x}{n_1} = 1,0427$, d'où l'on déduirait, pour l'angle vrai,

$$y = 15^\circ 59' 50''.$$

Soit environ $y = 16^\circ$.

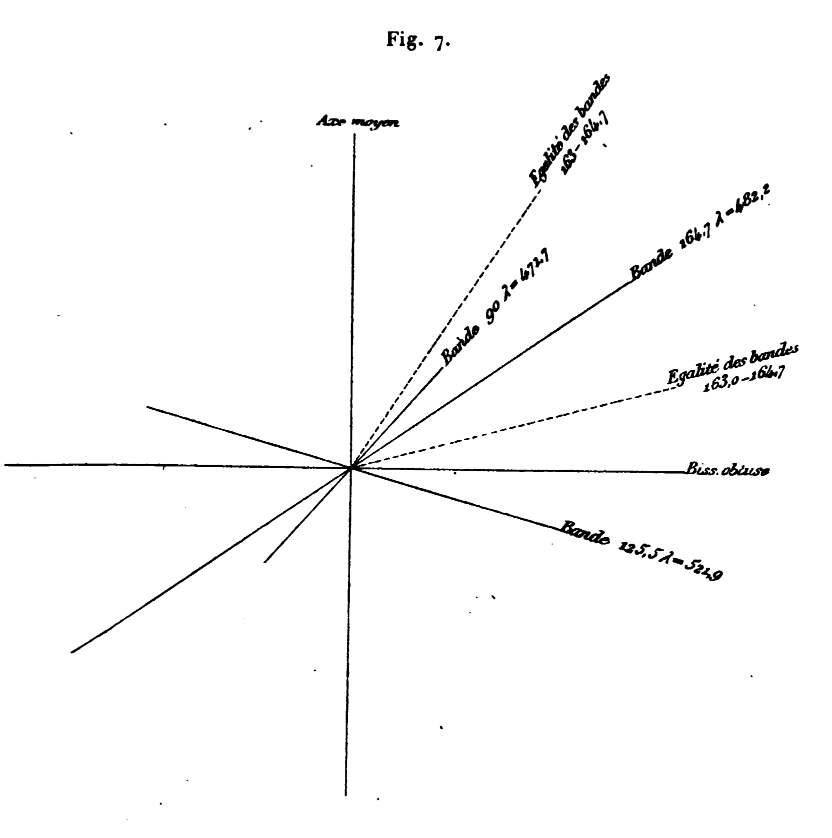
D'autres bandes ont des directions anomales moins faciles à déterminer; ainsi la bande 77,2 ($\lambda = 594,6$) disparaît à peu près à angle droit de la direction de disparition de la bande 89,9; la bande 78,2 ($\lambda = 592,3$) semble au contraire avoir les mêmes directions anomales que la bande 89,9.

Les bandes 163 ($\lambda = 483,6$) et 164,7 ($\lambda = 482,2$), 178,0 ($\lambda = 471,5$) et 179,9 ($\lambda = 470$) ont des directions

anomales très nettement différentes des précédentes et donnent lieu à des observations intéressantes.

Lorsque la bande 163 est maximum, la bande 164,7 a

Fig. 7.



disparu, et réciproquement ; il en est de même des bandes 178 et 179,9.

Avec la plaque perpendiculaire à l'axe moyen, on peut déterminer la direction apparente de disparition de la bande 164,7 ; on trouve un angle d'environ 53° 18′ avec l'axe moyen. En corrigeant ce nombre de la valeur de l'indice, on aurait 55° 5′.

Entre la position pour laquelle, la bande 164,7 étant

très noire, la bande 163 a disparu, et celle pour laquelle, 163 étant à son maximum d'absorption, la bande 164,7 a disparu à son tour, il y a dans le plan g_1 deux directions de la vibration lumineuse pour lesquelles les deux bandes ont la même intensité. Ces deux directions, qui sont situées de part et d'autre de la direction de disparition de la bande 164,7, peuvent se déterminer avec une assez grande précision, au moyen des deux plaques, l'une perpendiculaire à l'axe moyen, l'autre à la bissectrice obtuse. On peut leur appliquer les calculs indiqués plus haut et se servir des deux groupes d'observations, d'une part pour éliminer les indices et déterminer les directions vraies, d'autre part, pour en déduire les valeurs de $\frac{n_x}{n_1}$ pour les directions correspondantes et comparer les valeurs obtenues aux valeurs calculées. On a trouvé ainsi, avec la plaque parallèle aux axes,

$$\left.\begin{array}{l}\alpha_1 = 26^\circ 57' \\ \alpha_2 = 75^\circ 15'\end{array}\right\} \text{angle apparent avec l'axe moyen.}$$

Ces nombres corrigés des indices donneraient

$$\left.\begin{array}{l}\alpha_1 = 31^\circ 25' \\ \alpha_2 = 75^\circ 52'\end{array}\right\} \text{avec l'axe moyen.}$$

La bissectrice de ces deux directions ferait avec l'axe moyen un angle de 53° 38'.

Avec les deux plaques on a obtenu, pour la même direction α_1,

$\alpha_1 = 26^\circ 57'$ plaque parallèle aux axes,

$\alpha'_1 = 35^\circ 42'$ plaque perpendiculaire à la bissectrice obtuse.

On en déduirait

$$\tang \alpha_1 = \frac{\sin 35^\circ 42'}{\cos 26^\circ 57'},$$

$$\alpha_1 = 33^\circ 12'.$$

Le rapport $\frac{n_x}{n_1}$ calculé serait 1,065. On peut remarquer que la moyenne des rapports observés, 1,065 et 1,032 pour la bande 89,9, est 1,048, nombre égal à la valeur du rapport calculé.

La même détermination avec les deux plaques n'a pu être faite pour l'autre angle α_2, mais la correction est moindre pour cet angle, la direction étant plus voisine de la bissectrice obtuse. Si donc on admettait

$$\alpha_1 = 33^\circ 12',$$
$$\alpha_2 = 75^\circ 52',$$

on aurait pour la bissectrice 54°32', direction très voisine de la direction de disparition de la bande 164,7 observée directement. Si les directions principales d'absorption des deux bandes 163 et 164,7 étaient rigoureusement rectangulaires, les deux directions définies par les angles α_1 et α_2 devraient être symétriques par rapport à ces directions principales, et leurs angles donneraient une mesure du rapport des intensités des deux bandes. Les divergences observées étant de l'ordre des erreurs possibles, on ne peut donc rien affirmer au sujet des directions exactes de ces bandes.

Il est toutefois intéressant de voir comment les phénomènes d'absorption peuvent se prêter à l'étude de la symétrie intérieure d'un cristal.

On n'a pas jugé à propos, dans ce travail, de chercher à pousser plus loin l'exactitude des mesures, et de déterminer les directions anomales en question avec une précision plus grande, ce qui eût exigé un travail considérable et des instruments spéciaux.

Il importerait de faire ces déterminations précises pour un grand nombre de cristaux, et l'on en déduirait très probablement des aperçus nouveaux sur la constitution cristalline, mais ces mesures nous auraient entraîné trop loin

du but de ce travail, qui était de rechercher les lois générales des phénomènes d'absorption, avant d'entreprendre une autre étude. Or l'existence même de ces directions anomales constituait un fait nouveau d'une importance telle que l'on devait tout d'abord en vérifier la généralité avec d'autres cristaux, et ensuite chercher à en rendre compte. Tel a été, en effet, l'ordre que nous avons suivi dans ces recherches.

Nous allons d'abord passer en revue les spectres d'absorption de divers autres composés cristallisés du didyme.

Azotates de didyme.

Je dois à l'obligeance de M. Debray de très beaux cristaux de divers azotates doubles contenant une plus ou moins grande proportion des terres dont est composé le didyme; un azotate double de didyme et de potasse, un azotate double de lanthane et de potasse, contenant des matières du didyme, et un azotate double de lanthane et d'ammoniaque, contenant une forte proportion de praséodyme.

Ces cristaux sont déliquescents, et, pour les conserver, on a dû enfermer les plaques taillées dans des cellules remplies de baume de Canada.

On a taillé dans ces cristaux diverses plaques perpendiculaires aux directions principales d'élasticité optique.

Les angles des axes optiques ont été mesurés dans l'huile à la température de $+6°,8$. On a obtenu les nombres suivants relatifs aux rayons jaunes D :

Azotate de didyme et de potasse.

Demi-angle aigu apparent des axes..	$V_1 = 33°.10'.30''$
Demi-angle obtus apparent	$V_2 = 59.31.12$
Demi-angle vrai....................	$V = 32.24.40$

ou, pour l'angle des axes optiques à $+6°,8$,

$$2V = 64°49'20'';$$

on en déduit, pour le rapport de l'indice moyen n_m à l'indice de l'huile,

$$\frac{n_m}{n_1} = 1,0208,$$

et, comme l'indice de l'huile à cette température est 1,4803 pour la raie D, on aurait

$$n_m = 1,511 \text{ pour la raie D.}$$

Azotate double de lanthane et de potasse.

Demi-angle aigu apparent...........	$V_1 = 35°.\ 4'.12''$
Demi-angle obtus apparent....... ...	$V_2 = 59.40.54$
Demi-angle vrai.....................	$V\ = 33.38.50$

ou

$$2V = 67° 17' 40''.$$

Le rapport des indices est

$$\frac{n_m}{n_1} = 1,0393,$$

d'où

$$n_m = 1,538 \text{ pour la raie D.}$$

L'azotate double de lanthane et d'ammoniaque a ses axes très rapprochés, de sorte que l'angle obtus est trop grand pour être mesuré facilement, et l'on n'a pas pu faire sur ce cristal des mesures analogues aux précédentes.

Ces cristaux appartiennent au type clinorhombique; ils sont négatifs, et leurs axes optiques sont contenus dans le plan de symétrie, de sorte que l'axe moyen coïncide avec l'axe de symétrie.

Les spectres principaux de l'azotate double de didyme et de potasse sont figurés *Pl. III*.

Les Tableaux suivants donnent les longueurs d'onde approchées des bandes principales observées au travers de ces trois azotates doubles, qui contiennent des proportions variables de néodyme et de praséodyme.

Azotate double de didyme et de potasse.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.
43,2	678,5	43,2	678,5	43,2	678,5
»	»	44,4	675,0	44,4	675,0
44,9	673,5	**44,9**	**673,5**	44,9	673,5
»	»	»	»	61,5	628,0
63,0	624,5	63,0	624,5	63,0	624,5
»	»	63,3	623,6	»	»
»	»	**75,2**	**597,9**	75,2	597,9
77,2	594,2	77,2	594,2	76,8	595,0
»	»	»	»	77,9	593,0
»	»	79,6	589,5	79,6	589,5
de	de	**81,2**	**586,9**	**81,0**	**587,2**
83,0	**583,4**	**83,5**	**582,6**	**83,5**	**582,6**
»	»	**84,8**	**580,4**	»	»
à	à	**85,5**	**579,1**	**86,0**	**578,1**
87,6	**575,4**	**87,6**	**575,4**	»	»
89,8	**571,9**	**89,8**	**571,9**	**89,8**	**571,9**
115,2	534,5	116,8	532,5	»	»
117,4	532,0	117,4	532,0	117,4	532,0
»	»	119,9	529,0	118,5	531,1
»	»	**122,3**	**526,0**	»	»
123,0	**525,1**	123,1	525,0	**124,0**	**523,9**
124,0	523,9	**124,6**	**523,0**	124,6	523,0
»	»	125,5	521,9	**125,5**	**521,9**
126,8	520,4	**126,8**	**520,4**	126,5	520,8
127,2	**520,0**	127,4	519,8	**127,4**	**519,8**
135,2	**510,9**	134,5	511,7	134,5	511,7
»	»	136,5	509,5	136,5	509,5
»	»	159,8	486,7	»	»
»	»	164,0	482,9	**164,0**	**482,9**
»	»	169,0	478,7	»	»
175,5	473,5	174,8	473,9	175,2	473,6
179,9	**470,0**	179,9	470,0	179,9	470,0
»	»	209,5	449,4	»	»
217,0	444,6	217,0	444,6	**217,0**	**444,6**
248,0	427,0	248,0	427,0	248,0	427,0

Azotate double de lanthane et de potasse.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.
45,0	673,0	»	»	45,0	673,0
76,5	595,5	76,1	597,2	**76,1**	**597,2**
»	»	77,3	594,2	**77,3**	**594,2**
»	»	»	»	81,3	586,5
82,1	585,1	»	»	82,4	584,5
84,5	**580,8**	85,1	579,8	85,1	579,8
86,3	577,5	86,3	577,5	86,3	577,5
86,9	576,6	»	»	»	»
90,1	571,0	90,1	571,0	90,1	571,0
91,6	568,5	**91,6**	**568,5**	**91,6**	**568,5**
114,1	536,0	»	»	114,1	536,0
116,0	533,7	»	»	**115,0**	**534,9**
»	»	»	»	**124,1**	**523,8**
124,9	522,7	124,9	522,7	124,9	522,7
125,9	521,5	125,9	521,5	125,9	521,5
»	»	135,5	510,6	135,5	510,6
136,5	509,6	136,5	509,6	136,5	509,6
165,7	**481,3**	165,7	481,3	166,5	480,8
167,5	479,9	**167,5**	**479,9**	»	»
»	»	182,7	467,2	»	»
»	»	217,2	444,5	»	»

Azotate double de lanthane et d'ammoniaque.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.
»	»	78,0	592,8	»	»
»	»	80,2	588,5	»	»
»	»	83,0	583,4	»	»
84,2	581,3	**84,2**	**581,3**	84,2	581,3
85,7	578,5	**85,7**	**578,5**	»	»
86,1	578,0	86,1	578,0	»	»
90,9	569,8	90,9	569,8	90,9	569,8
165,6	481,5	165,6	481,5	»	»
166,1	481,1	»	»	166,1	481,1
167,1	480,3	167,1	480,3	»	»
»	»	188,0	463,8	»	»
»	»	227,0	439,0	»	»

Lorsqu'on examine les plaques de ces cristaux en les faisant tourner dans l'huile, autour de l'axe de symétrie qui est l'axe moyen, on observe, comme pour le sulfate de didyme, des variations dissymétriques dans les spectres d'absorption, et des bandes qui apparaissent ou disparaissent pour des directions des vibrations très différentes des directions principales d'élasticité optique.

Toutefois, les bandes qui manifestent des directions anomales de disparition ne sont plus les mêmes que pour le sulfate.

Ainsi, dans l'azotate double de didyme et de potasse, la bande 164,0 ($\lambda = 482,9$), qui est évidemment l'analogue de la bande 164,7 du sulfate et qui, dans ce dernier cristal, avait des directions principales anomales, a, au contraire, dans l'azotate, ses directions principales coïncidant avec les directions principales d'élasticité optique. Elle disparaît lorsque la vibration lumineuse coïncide avec la bissectrice aiguë, et a son maximum d'absorption suivant la bissectrice obtuse.

Nous citerons encore les changements très remarquables qu'on observe dans le groupe des bandes de la région verte, dans le voisinage de la raie E du spectre solaire.

Si l'on prend une plaque parallèle à l'axe moyen, et qu'on fasse tourner cette lame, plongée dans l'huile, autour de cet axe, qui est l'axe de symétrie, on observe, en tournant la plaque dans un sens, la prédominance presque exclusive des trois bandes

$$123(\lambda = 525,1), \qquad 124,6(\lambda = 523,0), \qquad 127,2(\lambda = 520,0);$$

en tournant dans l'autre sens, ces trois bandes disparaissent et deux autres,

$$124,0(\lambda = 523,9) \quad \text{et} \quad 125,5(\lambda = 521,9),$$

apparaissent et deviennent très fortes.

La direction de disparition du groupe 126,9, 127,2 est située dans le plan g^1, à 24° environ de la bissectrice aiguë.

La *Pl. III* contient les dessins des trois spectres principaux de l'azotate double de didyme et de potasse. Le quatrième dessin représente le spectre de la dissolution dans l'eau de ces mêmes cristaux ; il en sera question plus loin.

Monazite.

La monazite, qui est un phosphate de cérium et de lanthane avec une grande proportion de phosphate de didyme, appartient également au type clinorhombique.

Dans de petits cristaux de cette substance on a pu tailler trois plaques normales aux trois axes principaux d'élasticité optique.

Les trois spectres principaux n'ont pas été reproduits dans les Planches suivantes, mais les positions et les longueurs d'onde des bandes de ces spectres très intéressants ont été relevées et rapportées dans le Tableau qui suit.

Une particularité importante est que l'on retrouve dans ces spectres la bande 89,9($\lambda = 571,7$) avec des directions principales anomales comme pour le sulfate, mais la faible dimension des cristaux n'a pas permis de déterminer exactement les directions anomales qui sont situées dans le plan de symétrie.

Monazite.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.
42,2	681,5	42,2	681,5	42,2	681,5
»	»	44,6	674,5	44,6	674,5
62,0	626,7	62,0	626,7	62,0	626,7
»	»	63,5	623,4	»	»
»	»	»	»	64,1	622,0
»	»	73,9	600,6	73,9	600,6

Monazite (suite).

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.
»	»	76,5	595,5	76,5	595,5
78,7	591,5	78,7	591,5	78,7	591,5
79,2	590,5	»	»	»	»
»	»	80,5	588,0	»	»
81,2	586,9	81,2	586,9	81,2	586,9
82,5	**584,2**	82,5	584,2	82,5	584,2
»	»	83,4	582,8	»	»
84,8	580,4	84,8	580,4	84,8	580,4
85,8	578,5	»	»	85,8	578,5
86,2	577,8	86,2	577,8	86,2	577,8
87,6	**575,4**	87,6	575,4	87,6	575,4
88,5	573,9	**88,2**	**574,5**	88,2	574,5
89,1	573,0	»	»	»	»
89,9	**571,7**	**9,9**	**571,7**	**89,9**	**571,7**
»	»	113,0	537,5	»	»
»	»	116,5	533,0	»	»
»	»	118,5	530,3	»	»
121,2	527,2	121,2	527,2	**121,2**	**527,2**
123,0	525,1	123,0	525,1	**123,0**	**525,1**
124,9	**522,5**	124,9	522,5	**124,9**	**522,5**
125,4	522,0	**125,4**	**522,0**	125,4	522,0
126,5	**520,8**	»	»	»	»
133,5	512,7	133,5	512,7	133,5	512,7
136,0	510,0	136,0	510,0	»	»
»	»	**163,1**	**483,5**	163,1	483,5
»	»	173,5	475,0	173,5	475,0

Une plaque de rabdophane, phosphate de didyme et d'erbine (du Cornwall), donnée aux galeries du Muséum par M. Lettsom, a présenté, dans la lumière naturelle, les bandes suivantes :

Rabdophane.

62,9..........	624,6
74,9..........	598,5
77,0..........	594,6
78,7..........	591,5

Rabdophane (suite).

	80,1	588,6	
	80,7	587,5	
	82,5	584,2	
	84,8	**580,4**	
De	87,0	576,4	absorption diffuse,
à	90,0	571,4	pas de bande.
	113,0	537,5	traces.
	116,0	533,6	
	120,5	528,2	
	122,4	**525,7**	
	124,3	523,5	
De	132,0	514,4	absorption diffuse.
à	136,0	510,0	
De	161,5	485,0	id.
à	164,0	482,8	
	171,0	477,0	id.

Un grand nombre d'autres cristaux contiennent du didyme et donnent des bandes d'absorption. Parmi ceux-ci nous avons eu l'occasion de signaler la leucophane de Brewig, où l'on pouvait s'attendre à trouver du didyme, et la strontianite bacillaire du cap Strontian où la présence du didyme était plus inattendue.

Les cristaux que j'ai eus à ma disposition n'ont pu être taillés et l'on s'est borné à examiner leur spectre à la lumière naturelle.

Leucophane.

	λ.	
74,0	600,4	
75,8	596,7	
78,0	592,8	
79,8	589,2	
81,8	587,4	
84,5	580,8	
85,5	579,1	
116,5	533,0	
120,6	528,0	double.
134,0	512,3	traces.
164,0	482,8	

Strontianite bacillaire d'Écosse (verte).

80,2	**588,5**	
82,4	**584,5**	
84,8	**580,4**	
86,0	578,1	traces.
88,3	574,4	
90,1	571,2	traces.
92,4	**567,5**	

Les bandes de ces spectres sont des lignes très fines, surtout pour la strontianite. Si l'on fond la leucophane, les lignes fines font place à un spectre diffus, moins facilement visible.

Sels uraniques.

Les composés d'uranium présentent, au point de vue optique, des propriétés exceptionnellement curieuses. Ces composés sont phosphorescents, et leurs spectres d'émission par phosphorescence se composent, comme l'a montré mon père, d'une série de bandes ou de groupes de bandes à peu près équidistants; leurs spectres d'absorption se composent également d'une série de bandes ou de groupes de bandes qui semblent continuer, dans la région bleue et violette, la série des bandes d'émission par phosphorescence. En étudiant un grand nombre de composés uraniques, mon père a montré (1) que, d'un composé à l'autre, toute modification qui affectait l'une des bandes d'émission ou d'absorption affectait symétriquement toutes les autres. D'autre part, j'ai eu occasion (2) de faire remarquer que les inverses des longueurs d'onde ou les nombres de vibrations lumineuses, correspondant aux bandes analogues des groupes successifs, forment une pro-

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences,* t. XL, 1872.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CI, p. 1252.

gression arithmétique; la différence des nombres de vibrations est sensiblement constante d'un groupe à l'autre.

Au travers des sels cristallisés, on retrouve les mêmes caractères; en effet, pour le même cristal, en passant d'un spectre principal d'absorption à un autre, toute modification d'un groupe affecte également tous les autres groupes.

Nous donnons ici, à titre d'exemple, la description des premières bandes ou des premiers groupes de bandes, du côté le moins réfrangible, des spectres du nitrate d'uranyle et du chlorure double d'uranyle et de potassium.

Le nitrate d'uranyle appartient au type orthorhombique. Ses spectres principaux se composent d'une série de bandes simples qui s'élargissent ou s'affaiblissent d'un spectre à l'autre. Elles sont les plus noires et les plus étroites, lorsque la vibration lumineuse traversant le cristal est parallèle à la bissectrice de l'angle obtus des axes optiques.

Nitrate d'uranyle.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.
159 à 163	487,0 484,0	» »	»	160,2	486,4
176 à 184	472,5 466,6	180 à 185	469,8 466,0	180,4	469,5
198 à 204	456,8 452,5	200 à 205	455,5 452,0	200,5	455,1

Le chlorure double d'uranyle et de potassium cristallise en très beaux cristaux, mais le type de ces cristaux n'a pas été nettement défini.

Au travers des plaques que j'ai fait tailler normalement à la bissectrice aiguë, les courbes isochromatiques mani-

festaient une dispersion croisée très notable, mais avec une légère différence dans la grandeur des anneaux, de sorte que l'on n'a pu, à la seule inspection de ces courbes, décider si le cristal appartenait réellement au type clinorhombique ou au type anorthique.

Toutefois, au point de vue de l'élasticité optique, le cristal se rapproche beaucoup d'un cristal clinorhombique négatif, ayant pour axe de symétrie la bissectrice aiguë. Au point de vue de l'absorption, il se comporte comme un cristal orthorombique, toutes les bandes paraissant avoir les mêmes directions principales d'absorption, si l'on néglige la dispersion des axes d'élasticité optique.

Les spectres d'absorption de ce cristal offrent un des exemples les plus nets de la succession périodique des mêmes groupes de bandes. La description des deux premiers groupes les moins réfrangibles suffira pour permettre de reconstituer l'ensemble de ces spectres.

Chlorure double d'uranyle et de potassium.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.	Micromètre.	Longueur d'onde.
»	»	»	»	141,0	504,7
143,8	500,7	145,5	500,0	**145,5**	**500,0**
150,1	**495,7**	150,5	495,3	150,5	495,3
		à			
»	»	**154,0**	**492,0**	à	à
»	»	»	»	155,0	491,0
155,5	**490,5**	»	»	»	»
		159,5	**486,9**	159,5	486,9
162,3	484,3			**164,2**	**482,6**
169,5	478,3	»	»	169,5	478,3
174,5	474,1	**174,5**	**474,1**	174,5	474,1
		179,5	470,2	**179,5**	**470,2**

Il eût été très intéressant d'étudier les spectres d'absorption des composés cristallisés uraneux. J'ai montré que

les spectres de ces composés sont tellement différents de ceux des composés uraniques, que l'on serait tenté de les attribuer à un corps différent si l'on ne réalisait pas très facilement la transformation complète d'un des composés à l'autre, et la substitution d'un spectre à l'autre. Les spectres des zircons uranifères décrits plus haut donnent un exemple des variations que l'on doit observer.

Le sulfate uraneux se prépare très facilement, mais je n'ai pu obtenir des cristaux suffisamment gros pour les faire tailler.

Le phénomène que nous venons d'étudier est commun à tous les cristaux biréfringents absorbants, mais il est beaucoup moins net avec les cristaux qui donnent des bandes diffuses plus ou moins larges.

Le péridot donne une série de bandes variables, mais très faibles.

L'épidote, au contraire, doit son polychroïsme à des variations très considérables des spectres d'absorption. Le spectre de la bissectrice aiguë se compose de fortes bandes.

	λ.
168 à 178............	479,0 à 47[illegible],0
192 à 205,5..........	461 à 452
240..................	432

Le spectre de l'axe moyen montre les mêmes bandes affaiblies et réunies par une nébulosité qui s'étend sur toute la région violette.

Le spectre de la bissectrice obtuse présente une absorption presque complète depuis 155,0($\lambda = 491,0$) jusque dans le violet, avec trois maxima peu marqués :

	λ.
162..............	485
180..............	470
200..............	449

Quatre lames d'épidote, travaillées à la fois, d'égale épaisseur, les trois premières perpendiculaires aux axes d'élasticité optique, et la quatrième perpendiculaire à l'un des axes optiques, ont servi à faire des mesures photométriques dans le but de vérifier si l'on pouvait appliquer au calcul de l'intensité de l'absorption suivant une direction quelconque la décomposition des vibrations lumineuses suivant les trois axes rectangulaires d'élasticité optique, comme on l'a fait pour la pennine. Malheureusement, la diffusion intérieure de la lumière est si grande et trouble tellement les mesures, que la vérification cherchée n'offre plus aucune rigueur.

En résumé :

1° Dans tous les cristaux les bandes d'absorption ont dans le spectre des positions fixes, et l'intensité seule de ces bandes varie avec la direction de propagation de la lumière.

2° Dans les cristaux orthorhombiques et dans la plupart des cristaux clinorhombiques, les directions principales d'absorption paraissent coïncider avec les directions d'élasticité optique.

3° Dans certains cristaux clinorhombiques, ces directions peuvent être très différentes pour diverses bandes, mais elles restent toujours soumises aux conditions imposées par la symétrie cristalline, c'est-à-dire qu'un des axes principaux d'absorption coïncide toujours avec l'axe de symétrie, et que les deux autres axes rectangulaires sont situés dans le plan de symétrie.

Les déductions que l'on peut tirer de l'étude des divers phénomènes exposés plus haut seront analysées dans le Chapitre suivant.

CHAPITRE IV.

DISCUSSION DES OBSERVATIONS.

Il résulte des observations qui viennent d'être rapportées que, dans un cristal, l'absorption de radiations lumineuses de longueurs d'onde déterminées admet, comme les autres phénomènes optiques, trois directions rectangulaires de symétrie. Ces directions paraissent généralement coïncider avec les directions principales d'élasticité optique, si l'on excepte les anomalies remarquables de certains cristaux.

On n'a observé jusqu'ici aucune relation simple entre les grandeurs des axes de l'ellipsoïde d'élasticité optique et l'absorption ; il semble cependant vraisemblable que l'absorption soit due à un phénomène mécanique dépendant des mouvements intermoléculaires. Les relations intimes qui lient les phénomènes d'émission par phosphorescence et l'absorption, notamment dans les composés d'uranium, semblent montrer que dans les solides et les liquides les radiations absorbées sont celles qui vibrent à l'unisson des mouvements moléculaires. Cette conception n'est du reste qu'une extension à tous les corps de la loi connue d'absorption des vapeurs incandescentes. L'absorption, de même que l'élasticité moléculaire, n'est pas la même dans les diverses directions ; mais la constitution complexe des cristaux ne met pas immédiatement en évidence les relations qui peuvent exister entre les deux ordres de phénomènes. Il suffit, à cette occasion, de rappeler l'exemple fourni par la pennine dont les deux spectres sont si nettement distincts, et dont les deux indices ne diffèrent que d'une unité de la troisième décimale.

Considérations déduites de l'observation des directions anomales d'absorption dans les cristaux biaxes.

En dehors du fait fondamental et presque prévu de l'assujettissement des phénomènes d'absorption aux con-

ditions imposées par la symétrie cristallographique, un des résultats les plus importants de ces recherches est l'observation des directions anomales d'absorption.

Le phénomène paraît dû à la coexistence, dans le même cristal, de matières différentes, géométriquement isomorphes, mais optiquement dissemblables, et qui, au point de vue de l'absorption, se comportent comme si chacune d'elles était seule. Cette hypothèse est vérifiée par les conséquences que l'on en déduit, et qui offrent à l'analyse spectrale un mode d'investigation nouveau et fécond.

On sait, d'après les remarquables travaux de de Senarmont ([1]), que l'isomorphisme géométrique de certaines substances n'impose pas nécessairement à celles-ci l'identité dans les propriétés optiques. Divers cristaux isomorphes ont leurs axes optiques, non seulement inégalement inclinés, mais encore orientés dans des plans rectangulaires par rapport aux directions géométriquement semblables des cristaux. En faisant cristalliser des mélanges en proportions croissantes de deux substances ainsi optiquement différentes, on voit, dans les cristaux mixtes, l'angle des axes optiques diminuer progressivement, s'annuler, puis s'écarter de nouveau dans un plan perpendiculaire. On fait ainsi prédominer tour à tour l'influence de chaque substance, et, pour des proportions convenables, on peut réaliser des cristaux, uniaxes pour une certaine couleur, ayant les axes rouges écartés dans un plan, et les axes bleus dans le plan rectangulaire, reproduisant ainsi les anomalies naturelles que présentent certains cristaux, la brookite par exemple.

Chaque substance apporte donc dans le mélange son influence propre, et l'on peut admettre que ses molécules conservent les propriétés optiques qu'elles manifestent quand la substance cristallise isolément. Les recherches

([1]) *Ann. de Chimie et de Phys.*, 3e série, t. XXXIII, p. 391.

les plus récentes, et en particulier celles de M. Mallard et de M. Dufet, viennent à l'appui de cette manière de voir.

Ainsi la propagation des ondes lumineuses, telle qu'on l'observe au travers d'un cristal complexe, est la résultante des actions que chacune des molécules composantes exerce sur les vibrations lumineuses.

Il n'en est pas de même pour l'absorption qui, généralement, est produite par une seule des substances mélangées, et qui reste la même que si la substance était isolée. Les directions principales d'absorption, dans cette substance absorbante, doivent être les mêmes par rapport aux directions cristallographiques, que la substance soit cristallisée isolément ou qu'elle soit engagée dans un mélange non absorbant. Ces directions peuvent, comme on l'a vu, ne pas coïncider avec les axes d'élasticité optique du cristal composé, et dès lors elles indiquent la présence de molécules différentes dans l'édifice cristallin.

Dans la plupart des substances cristallisées, les directions principales d'absorption coïncident avec les directions principales d'élasticité optique, et comme, pour les cristaux formés d'une matière unique, il est vraisemblable de penser que chaque molécule est soumise aux mêmes lois que l'ensemble du cristal, il n'y a pas de raison pour supposer *a priori* que les directions de symétrie soient différentes dans la molécule et dans le cristal, si celui-ci ne présente aucune anomalie optique.

On peut donc admettre que dans les molécules les directions principales d'absorption coïncident avec les axes d'élasticité optique, et que dans les cristaux complexes les directions anomales d'absorption indiquent en même temps l'orientation des axes d'élasticité optique des matières absorbantes.

On pourrait se proposer de vérifier directement ces conceptions par synthèse en répétant les expériences de de Senarmont, avec des substances isomorphes absor-

bant des régions différentes du spectre; mais les essais tentés dans cette voie n'ont pas donné jusqu'ici des résultats suffisamment précis.

On trouve, au contraire, des vérifications immédiates de l'hypothèse qui vient d'être développée, par les conséquences que l'on en déduit.

En effet, si telle est réellement la cause des anomalies dans les directions principales d'absorption de certaines bandes, chaque groupe de bandes anomales doit appartenir à des substances différentes, dont l'existence dans le cristal est ainsi révélée.

Or l'expérience prouve que, parmi les substances caractérisées par ces bandes anomales, plusieurs ont pu être séparées chimiquement. On voit donc que l'observation des directions anomales d'absorption fournit une méthode nouvelle d'analyse spectrale permettant de signaler dans un cristal la présence de matières isomorphes, mais optiquement dissemblables.

On peut même aller plus loin et reconnaître l'existence de substances différentes, même quand celles-ci ne manifestent pas de directions anomales d'absorption; supposons, en effet, que l'on retrouve dans les spectres de plusieurs cristaux les mêmes bandes; si, dans l'un de ces cristaux, deux bandes deviennent maxima ou minima en même temps, pour la même direction des vibrations lumineuses ou pour des directions très voisines, et si dans un autre cristal ces deux bandes ne disparaissent plus en même temps, l'une des bandes disparaissant, par exemple, pour la direction qui rend l'autre maximum, on peut en conclure que ces bandes sont dues à deux molécules différentes dont l'orientation mutuelle a changé d'un cristal à l'autre.

Les sels de didyme, sur l'étude desquels nous avons particulièrement insisté, se prêtent à ces diverses vérifications, et dans ceux-ci on trouve non seulement les

matières que des études récentes ont permis d'isoler chimiquement, mais encore des substances et des composés dont les méthodes chimiques n'ont pu jusqu'ici révéler l'existence.

On sait que M. Auer von Welsbach ([1]), par des cristallisations fractionnées d'azotates doubles de didyme et d'ammoniaque, est parvenu à obtenir deux solutions : l'une verte, donnant presque exclusivement les bandes

$$165\,(\lambda = 482),\quad 181\,(\lambda = 469),\quad 217\,(\lambda = 445),$$

ainsi qu'une bande voisine de D; l'autre rouge, donnant les autres bandes caractéristiques du didyme, excepté la bande

$$172{,}8\,(\lambda = 475{,}5).$$

Il a appelé *praséodyme* le mélange de corps contenus dans la liqueur verte, et *néodyme* celui que contient la dissolution rouge.

Si l'on se reporte à l'étude que nous avons faite plus haut du sulfate de didyme cristallisé, on reconnaît immédiatement que les deux groupes

$$163{,}0 - 164{,}7 \ldots\ldots \quad \lambda = 483{,}6 - 482{,}2$$
$$178{,}0 - 179{,}9 \ldots\ldots \quad \lambda = 471{,}5 - 470$$

qui ont des directions anomales si particulières, sont caractéristiques du praséodyme, tandis que la plupart des bandes du néodyme ont des directions tout autres.

Bien plus, en examinant ces mêmes groupes dans les cristaux d'azotate double de didyme et de potasse, on reconnaît que ces bandes, dont l'une est légèrement déplacée,

$$164{,}0\,(\lambda = 482{,}9) \quad \text{et} \quad 179{,}9\,(\lambda = 470),$$

qui paraissent avoir les mêmes directions principales dans le sulfate, ont dans l'azotate double des directions prin-

([1]) *Monatshefte der Chemie*, VI Bd., VI Heft, juin 1885. Wien.

cipales différentes et caractérisent par conséquent deux molécules distinctes; des expériences récentes [1], postérieures à la première publication de ce résultat [2], ont en effet montré la possibilité d'isoler chimiquement deux substances produisant l'une la bande $\lambda = 469$ et l'autre donnant les autres bandes du praséodyme.

L'analyse optique conduit donc aux mêmes conclusions que l'analyse chimique.

Si l'on étend ces considérations aux autres bandes anomales, on trouve que dans le sulfate de didyme les bandes suivantes peuvent être attribuées à des substances chimiquement différentes :

	λ.
77,2	594,6
78,2	592,3
89,9	571,7
125,5	521,9
{ 163,0	483,6
{ 164,7	482,2
{ 178,0	471,5
{ 179,9	470,0

Les spectres de l'azotate double de potasse et de didyme montrent que les bandes 482,2 et 470 appartiennent à des substances différentes, puis permettent de distinguer entre elles diverses autres bandes très voisines :

	λ.
123,0	525,1
124,0	523,9
124,6	523,0
125,5	521,9
127,4	519,8

(1) DEMARÇAY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 580; 28 février 1887.

(2) H. BECQUEREL, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 165; 17 janvier 1887.

Dans la monazite les variations de bandes sont très intéressantes, et l'on retrouve, entre autres, la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) avec des directions principales anomales, comme dans le sulfate de didyme.

En multipliant ces observations, on serait conduit à voir, dans le didyme, un mélange d'un grand nombre de substances chimiquement différentes; parmi celles-ci, on retrouve bien toutes celles que l'on a déjà pu isoler chimiquement, et très probablement il y en a d'autres, notamment la substance qui est caractérisée par la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$); mais toutes ces matières ne sont pas nécessairement des corps simples différents, et il suffirait qu'il pût exister dans le même cristal des mélanges d'hydrates, d'oxydes ou de composés différents des mêmes terres, pour que chacun de ces composés fût décelé par ses caractères particuliers d'absorption.

Cette question présente, pour les terres qui composent le didyme, une extrême complication et s'écarte du cadre du présent Mémoire. On trouvera, dans un travail faisant suite à celui-ci, un commencement d'étude des spectres des divers composés du didyme, et l'on verra, notamment, comment, sans introduire aucune matière nouvelle, par une simple élévation de température, on peut faire apparaître de nouvelles bandes et transformer complètement les spectres d'absorption de certains composés.

Toutefois, comme la question a une importance capitale au point de vue de la vérification des hypothèses émises sur l'absorption moléculaire dans les cristaux, il convient de signaler, dans ce Chapitre, d'autres phénomènes dont il sera traité plus loin avec plus de détails, et qui mettent en évidence d'une autre manière l'individualité moléculaire de chaque substance, et la coexistence de composés différents des mêmes terres dans le même cristal.

Si l'on dissout dans l'eau un cristal de sulfate ou d'azotate de didyme, le spectre d'absorption de la dissolution

présente de notables différences avec les spectres des cristaux. Certaines bandes restent les mêmes, mais d'autres sont déplacées dans un sens ou dans l'autre; d'autres bandes enfin disparaissent complètement.

Ces variations s'expliquent facilement si l'on admet que le cristal contient un mélange de composés inégalement altérables par l'eau. Chacune de ces substances doit alors manifester dans la dissolution une modification individuelle qui se traduit par un déplacement des bandes d'absorption correspondantes. Certains composés peuvent même être détruits, ce qui rendrait compte de la disparition de certaines bandes.

On remarque, par exemple, que les spectres d'absorption des dissolutions dans l'eau des divers azotates doubles de didyme sont tous identiques, alors que les spectres des cristaux avant leur dissolution étaient très différents les uns des autres; la double combinaison semble détruite dans la dissolution.

Les bandes qui manifestent ces variations individuelles sont celles-là mêmes qui dans les cristaux ont des directions principales d'absorption anomales. On retrouve ainsi comme caractérisant, dans les dissolutions, trois composés distincts, chacune des bandes du praséodyme, puis la bande $\lambda = 476$ que M. Auer von Welsbach avait éliminée du néodyme et du praséodyme, puis la plupart des bandes signalées plus haut. On peut citer en particulier la bande 90,2 de l'azotate double de lanthane et d'ammoniaque, qui est l'analogue de la bande 89,9 du sulfate, et qui subsiste seule dans les dissolutions, tandis que la bande 91,6 disparaît.

Ces résultats viennent donc confirmer ceux que l'on déduit de l'analyse optique au travers des cristaux; toutefois le contrôle de la séparation chimique est nécessaire pour décider, parmi les nombreuses matières signalées, celles qui peuvent être considérées comme des corps simples dis-

tincts; les autres substances sont des composés divers de ces corps simples.

Les exemples que l'on vient de donner suffisent pour montrer tout le parti que l'on peut tirer de cette méthode d'analyse spectrale dans les cristaux complexes, et en particulier dans les cristaux naturels qui contiennent presque toujours des matières diverses plus ou moins nombreuses. Ce mélange paraît même devoir être la cause du polychroïsme de certains cristaux. Pour ne citer qu'un exemple, rappelons encore les spectres de la pennine qui ont été décrits plus haut; ces deux spectres sont trop différents pour être dus à la même substance absorbante.

Les considérations auxquelles nous avons été conduit pour expliquer l'existence des directions d'absorption anomales, et dont les conclusions sont si nettement vérifiées par l'analyse des composés du didyme, sont intéressantes à divers points de vue.

Elles montrent d'abord comment on peut reconnaître l'individualité et l'orientation de molécules absorbantes différentes dans les groupements moléculaires, ce que les autres méthodes optiques ne pouvaient indiquer; en effet, l'absorption due à une molécule est indépendante de celle de la molécule voisine, tandis que les phénomènes de la réfraction se combinent d'une molécule à l'autre, et que leur résultante seule est livrée à l'observation. Cependant, si cette méthode ouvre une voie nouvelle aux recherches relatives aux phénomènes intermoléculaires, bien des particularités importantes des phénomènes d'absorption restent sans autre explication que des hypothèses plus ou moins plausibles.

Nous en citerons ici quelques exemples. Dans les cristaux uniaxes, contenant du didyme, on retrouve des bandes qui paraissent les mêmes que dans certains cristaux biaxes. Dans ces derniers, ces bandes avaient trois directions rectangulaires de symétrie, et disparaissaient

suivant l'une d'elles. Dans le cristal uniaxe, il peut arriver qu'elles ne disparaissent plus. On peut expliquer ce fait en imaginant que le cristal uniaxe en question est formé d'un groupement de molécules biaxes ayant toutes un axe principal d'absorption parallèle à l'axe du cristal, et les deux autres axes orientés d'une manière quelconque dans le plan normal à l'axe. Si la direction de disparition de la bande coïncide avec l'axe, la bande disparaît dans le spectre extraordinaire; sinon elle ne disparaîtra dans aucun des deux spectres, car, pour toute position de la vibration dans le plan normal à l'axe, l'intensité doit être la même, et intermédiaire entre les intensités correspondant aux deux autres axes d'absorption.

D'après cette explication, aucune des bandes du spectre extraordinaire ne devrait disparaître dans le spectre ordinaire. Or il suffit de jeter les yeux sur les dessins de la *Pl. I* pour voir qu'un grand nombre de bandes ont leur direction de disparition dans le spectre ordinaire, et en particulier la bande 90,2 ($\lambda = 570,8$) de la parisite qui paraît être l'analogue de la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) que nous avons étudiée dans le sulfate. On devrait donc en conclure que la molécule donnant la bande 90,2, et qui est un carbonate, est uniaxe, tandis que le sulfate de la même substance est biaxe.

D'autre part, on rencontre dans les cristaux biaxes des bandes qui semblent disparaître pour toute direction de la vibration normale à la direction pour laquelle la bande est maximum, et il semble plus difficile d'admettre que des molécules uniaxes puissent être engagées dans un cristal biaxe, comme semblerait l'indiquer l'interprétation des phénomènes d'absorption.

D'autres phénomènes très intéressants sont ceux qu'on observe au travers de lames normales à l'un des axes optiques d'un cristal biaxe.

Lorsque la lumière se propage exactement dans la di-

rection de l'un des axes optiques au travers d'une lame de sulfate de didyme, si l'on vient à faire varier l'azimut des vibrations lumineuses incidentes, on observe des variations qui ne se rapportent plus à la superposition de deux spectres principaux; lorsque la vibration est parallèle à l'axe moyen, on retrouve le spectre moyen; puis, si l'on tourne le polariseur, on voit différentes bandes, et en particulier les bandes anomales, s'affaiblir ou devenir plus fortes, comme si l'on faisait tourner dans l'huile une lame du même cristal autour de l'axe de symétrie. Pour une direction de la vibration lumineuse incidente située dans l'un des plans cycliques de l'ellipsoïde inverse d'élasticité optique, à 45° environ de l'axe moyen, la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) s'affaiblit très notablement, et si, laissant le polariseur dans la position convenable, on tourne légèrement la lame, on voit aussitôt la bande apparaître beaucoup plus intense; on observe un affaiblissement brusque tellement net, au moment où la propagation se fait parallèlement à l'axe optique, que l'on peut se servir de ce phénomène pour déterminer l'angle des axes, avec une lame convenablement taillée.

On trouve ainsi dans chaque plan cyclique une direction de la vibration lumineuse pour laquelle la bande 89,9 s'affaiblit très notablement, et l'on peut vérifier que ces deux directions sont symétriques par rapport au plan de symétrie du cristal. Si, dans les mêmes plans cycliques, on cherche les directions pour lesquelles cette même bande est la plus forte, on trouve expérimentalement qu'elles sont à 87°,5 des premières, mais l'incertitude sur la position exacte du maximum d'absorption ne permet pas de répondre si cette direction est exactement à 90° du minimum, ou si elle fait réellement un angle moindre, comme semble le montrer l'expérience.

Les variations d'intensité si rapides de la bande 89,9, lorsque la propagation a lieu dans le voisinage de l'axe

optique, paraissent dues aux décompositions internes qui varient avec cette direction. Lorsque la plaque n'est pas tout à fait normale à l'axe optique, si le plan d'incidence est parallèle au plan des axes optiques, cette plaque se comporte comme ayant ses deux sections principales parallèlles l'une à la trace du plan des axes, l'autre à l'axe moyen; mais si le plan d'incidence est parallèle à l'axe moyen, pour des directions de propagation très voisines de l'axe optique, les seules vibrations transmises sont à peu près à 45° de la direction de l'axe moyen. On voit ainsi que pour des directions de propagation comprises dans un cône très étroit autour de l'axe optique, les directions des vibrations transmises sont à peu près parallèles à toutes les directions du plan cyclique. Cette rapidité dans la variation de ces directions, pour des directions de propagation très voisines, peut, comme l'a montré M. Mallard [1], rendre compte du phénomène des houppes.

Au moment où la direction de propagation a lieu parallèlement à l'axe, toute vibration incidente se transmet sans cesser de rester parallèle à elle-même, et l'expérience indique que, pour la position particulière du polariseur, la vibration lumineuse est orientée, à l'intérieur de la molécule donnant la bande 89,9, dans une direction voisine de la direction de disparition de cette bande.

Les axes optiques étant des directions de propagation pour lesquelles la résultante des décompositions et recompositions intermoléculaires est parallèle à la direction des vibrations incidentes, on peut admettre qu'à l'intérieur de la molécule absorbante la décomposition des mouvements vibratoires est la même que si une vibration lumineuse ayant la direction indiquée tombait sur un cristal homogène de la substance absorbante en question, et dont les axes d'élasticité optique seraient dirigés suivant

---

[1] MALLARD, *Traité de Cristallographie*, t. II, p. 361.

les directions anomales; mais les données manquent pour déterminer les directions de cette décomposition.

Si l'on admet que les vibrations lumineuses subissent dans chaque molécule des décompositions partielles, conformément aux lois de la double réfraction et suivant l'orientation des axes d'élasticité optique de ces molécules, on est conduit à examiner si les directions qui ont été données plus haut comme directions principales anomales sont bien les directions réelles des vibrations à l'intérieur des molécules dans les conditions de l'expérience.

Pour les cristaux clinorhombiques considérés, toutes les molécules ont un axe parallèle à l'axe de symétrie; donc toute vibration parallèle au plan g_1 se propage dans toutes les molécules en continuant à vibrer parallèlement à ce plan, et, dans ces conditions, pour que les vibrations lumineuses fussent très éloignées de la normale à la direction de propagation des ondes au travers de l'ensemble du cristal, il faudrait supposer que cette direction fût très différente d'une molécule à l'autre, ce qui pourrait arriver si les indices étaient considérablement différents, mais ce qui ne se présente généralement pas.

On peut donc regarder les directions données plus haut comme représentant très approximativement les directions réelles des vibrations lumineuses, pour lesquelles les bandes indiquées disparaissent dans les cristaux étudiés.

Sur le polychroïsme communiqué à certains cristaux par des matières colorantes.

Il résulte de ce que l'on vient de voir que toute matière colorante, incorporée à l'état cristallisé dans un cristal étranger, donnera les mêmes phénomènes de polychroïsme que l'on observerait dans des cristaux isolés de cette même matière.

Cependant on peut se demander si les matières colorantes interposées dans les cristaux, et qui manifestent des phénomènes de polychroïsme, y sont toujours à l'état cristallisé, et si, comme le pensait de Senarmont, il ne peut pas y avoir certaines combinaisons des effets de la biréfringence d'un cristal incolore et de l'absorption d'une matière amorphe, qui donneraient lieu au polychroïsme, ou, en d'autres termes, si une matière amorphe incorporée à un cristal ne subirait pas l'influence des propriétés élastiques du milieu. Si une molécule amorphe subissait une telle influence, l'élasticité ne serait plus la même dans les diverses directions à l'intérieur de cette molécule; elle serait alors assimilable à un cristal, et le polychroïsme apparaîtrait toujours comme résultant de la constitution cristalline de la molécule absorbante.

Il convient donc d'examiner si, dans aucun des exemples connus, il est possible d'attribuer le polychroïsme à une matière amorphe disséminée dans un cristal.

De Senarmont [1] s'était proposé de rechercher si, en faisant cristalliser des sels naturellement incolores au milieu de dissolutions fortement colorées, il ne communiquerait pas aux cristaux formés la propriété d'être polychroïques.

Très peu de cristaux se laissent imprégner de matières colorantes, et de Senarmont n'a guère trouvé que l'azotate de strontiane qui se colorât d'une manière homogène lorsqu'il cristallise dans une dissolution de teinture de campêche ou de fernambouc.

Les cristaux ainsi obtenus sont, comme on sait, fortement polychroïques.

La difficulté de faire entrer des matières colorantes dans un réseau cristallin semble montrer que les molécules de celles-ci doivent y prendre une certaine orientation qui

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XLI, p. 319.

expliquerait la manifestation du polychroïsme. On sait, du reste, que les matières colorantes employées par de Senarmont sont cristallisables.

Nous avons répété ces expériences avec l'azotate de strontiane cristallisant dans l'eau chargée de principes colorants divers. Avec la matière colorante du campêche, on retrouve les résultats obtenus par de Senarmont.

Lorsque l'azotate de strontiane cristallise dans une dissolution noircie par l'encre de Chine, la matière colorante s'interpose irrégulièrement entre les lames d'accroissement, à l'état de corps étranger au cristal, et présente des effets du même ordre que ceux qui ont été signalés par M. Wyrouboff (¹) avec la fluorine et le sel marin. D'autres matières ont donné lieu à des remarques intéressantes. Parmi celles-ci, le vert brillant ou vert lumière, matière cristallisable, peut s'incorporer dans les cristaux d'azotate de strontiane; mais, comme une partie de la matière colorante est précipitée par le sel, les cristaux sont trop faiblement colorés pour que l'on puisse distinguer les phénomènes de dichroïsme. D'autres matières, le bleu de Paris et le rouge ponceau, que l'on considère jusqu'ici comme amorphes, sont complètement éliminées par les cristaux qui se forment incolores et limpides au milieu de dissolutions colorées. Il est remarquable de voir que les matières éliminées le plus complètement sont précisément celles qui paraissent ne pas pouvoir cristalliser.

Dans l'observation à la loupe dichroscopique, il faut du reste se garder de prendre pour un effet de polychroïsme l'affaiblissement plus ou moins grand de l'une des images, qui se produit même avec les cristaux incolores, et qui, comme l'a montré de Senarmont, est dû à la constitution lamellaire ou neigeuse des cristaux.

(¹) *Bulletin de la Société des naturalistes de Moscou*, t. XXXIX, 1866, et t. XL, 1867.

Il semble difficile de concevoir l'assemblage des molécules cristallines et des molécules de la matière colorante, sans que celles-ci soient orientées. De Senarmont, bien que placé à un point de vue différent, paraît cependant bien près d'être amené à cette manière de voir, lorsqu'il s'exprime comme il suit, dans le Mémoire cité plus haut :

P. 321. « Les molécules de l'agent d'absorption, quel qu'il soit, doivent être au contraire connexes et en quelque sorte subordonnées à la cristallisation, et si l'absorption du milieu peut résider dans les particules colorées non cristallisées, il faut au moins que leur agencement continue jusqu'à un certain point le milieu cristallisé, qu'elles soient symétriquement coordonnées par le fait même de leur interposition entre les matériaux de l'édifice moléculaire, et tellement adaptées à sa structure, qu'elles participent à son arrangement régulier....... »

Puis quelques pages plus loin, en parlant des substances diverses qu'il a été conduit à faire cristalliser dans les milieux colorés, il ajoute (p. 324) :

« Quelques-unes d'entre elles se refusent, il est vrai, à toute imprégnation ; d'autres n'admettent le principe colorant qu'irrégulièrement interposé entre leurs fibres, mais sa diffusion parfaite ne semble heureusement pas toujours indispensable, et des différences de couleurs se manifestent même dans des concentrations grossières de teinture qui devraient, en apparence, échapper à l'influence du milieu auquel elles se trouvent associées..... »

L'existence du polychroïsme dans ces concentrations grossières ne montre-t-elle pas que, dans le cristal, la matière colorante a elle-même une véritable organisation cristalline ?

Ainsi, dans le cas des expériences qui viennent d'être

rappelées, le polychroïsme peut être attribué à l'orientation des molécules colorantes dans les cristaux où l'on a pu réussir à les faire pénétrer.

Un grand nombre de cristaux naturels ou artificiels doivent leur coloration soit à la nature même de leur substance, soit à des composés métalliques cristallisables qui entrent à l'état de mélange, et pour lesquels il semble qu'on ne puisse mettre en doute une orientation commune des molécules diverses qui constituent l'édifice cristallin.

Certains cristaux perdent leur couleur lorsqu'on les chauffe. De ce nombre est la fluorine. M. Wyrouboff a attribué les colorations de ce minéral à la présence de divers carbures d'hydrogène; mais cette opinion paraît se concilier difficilement avec les anciennes expériences de Dessaignes et de Pearseal (1), qui ont montré que la fluorine, chauffée et incolore, reprenait à la fois et la faculté d'être phosphorescente par la chaleur et sa coloration violette, lorsqu'on la soumet à des décharges électriques.

Récemment (2), mon père a observé que, dans le vide, sous l'influence de l'effluve électrique, une lame de spath fluor, très limpide et incolore, s'est colorée fortement en violet dans la région soumise à l'influence électrique; une lame de sel gemme, dans les mêmes conditions, est devenue brun foncé, sans perdre sa transparence. Les colorations développées dans ces circonstances sont certainement dues à des composés dont les éléments existent d'une manière permanente, même dans les cristaux incolores.

Il convient de rapprocher de ces faits les observations

(1) Ed. Becquerel, *La Lumière, ses causes et ses effets*, t. I, p. 56.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 209.



de Faraday et de Pelouze (¹) sur certains verres contenant à la fois du fer et du manganèse. Ces verres deviennent roses à la lumière, et redeviennent incolores en les chauffant. Pelouze a expliqué l'effet en montrant qu'à la lumière l'oxyde de fer est réduit à l'état de protoxyde, et qu'au contraire le manganèse se peroxyde. Lorsqu'on chauffe, le phénomène inverse se produit; l'échange d'oxygène se fait dans les deux cas à l'intérieur de la matière solide, sans que celle-ci cesse d'être transparente.

Dans le travail cité plus haut, de Senarmont semble attribuer à des matières colorantes amorphes « les propriétés du quartz et de la baryte sulfatée enfumés, celles du spath calcaire jaune de miel, et peut-être même celles de la topaze et de divers autres minéraux ».

Pour un certain nombre de ces cristaux, la présence de matières colorantes minérales semble probable. Le quartz enfumé est un des plus intéressants à étudier, parce qu'on ne connaît pas jusqu'ici la véritable nature de la matière qui lui donne sa coloration. Je possède quelques très beaux échantillons de quartz teinté plus ou moins fortement qui tous se sont montrés très nettement dichroïques. Avec les quartz faiblement teintés, examinés à la loupe dichroscopique, le rayon ordinaire est rose, le rayon extraordinaire est jaune.

Un autre échantillon de quartz très foncé, examiné à la loupe dichroscopique, a donné deux images de même nuance, mais d'intensités inégales, le rayon extraordinaire étant notablement plus absorbé que le rayon ordinaire. Une plaque parallèle à l'axe et suffisamment colorée pourrait servir d'analyseur comme une plaque de tourmaline. Le sens du phénomène d'absorption est conforme à la règle de Babinet.

On sait que la coloration du quartz disparaît par la

(¹) *La Lumière*, t. II, p. 50.

chaleur, mais cela ne suffit pas, comme on l'a vu plus haut, pour prouver que la matière soit une matière organique. D'après M. Forster ([1]), cette matière renfermerait du carbone et de l'azote; du reste aucune expérience ne prouve qu'elle puisse ou ne puisse pas cristalliser.

A l'appui des considérations développées plus haut on peut citer l'expérience suivante : Un bloc de verre coloré bien homogène est placé dans une presse de Fresnel et examiné à la loupe dichroscopique; quand on le comprime, il devient biréfringent, et cependant la matière colorante, qui n'est pas orientée dans la masse, ne subit pas l'effet de la biréfringence et ne manifeste aucun dichroïsme, même lorsque l'on comprime le bloc jusqu'à le briser.

Il semble donc que la constitution cristalline soit nécessaire pour qu'une molécule absorbante soit polychroïque, et, s'il se trouve des matières réellement amorphes à l'état libre qui deviennent polychroïques à l'intérieur d'un cristal, on doit admettre que dans le réseau cristallin les molécules sont obligées de prendre, comme le pensait de Senarmont, un arrangement régulier qui constituerait un véritable groupement cristallin de ces molécules; dès lors les propriétés polychroïques seraient dues à ce que, dans ce groupement, l'élasticité moléculaire serait différente pour les diverses directions. On peut rapprocher cette conception du fait observé par M. Kundt ([2]) avec une lame de caoutchouc qui est devenue dichroïque pendant qu'elle était étirée, et dont le dichroïsme a cessé avec la traction. On devrait même nommer cette propriété de la matière amorphe un *polychroïsme accidentel,* de même que l'on nomme *double*

([1]) *Pogg. Ann.*, t. CXLIII, p. 173 et 195, et *Ann. de Ch. et de Phys.*, 4e série, t. XXVI, p. 282.

([2]) *Pogg. Ann.*, t. CLI, p. 315; *Journal de Physique,* t. VIII, p. 55.

réfraction accidentelle celle qu'on fait naître temporairement dans le verre par la compression ou la trempe. Mais une telle hypothèse ne repose encore sur aucun fait précis. Dans la presque totalité des exemples de polychroïsme, le phénomène est dû à des matières cristallisables; dans les quelques cas douteux, il n'est pas prouvé que les matières colorantes soient réellement amorphes; mais, dans tous les cas, le polychroïsme apparaît comme ayant pour cause nécessaire l'organisation cristalline de la molécule absorbante.

Considérations relatives à la règle de Babinet.

Il convient, en terminant, de rappeler l'observation faite par Babinet, et d'après laquelle, dans la plupart des cristaux, le rayon le plus absorbé serait celui qui aurait la moindre vitesse de propagation.

Nous avons cité diverses exceptions à cette règle, et dans le cours de ce travail on en rencontre un grand nombre d'autres. Ainsi, au travers des sels de didyme, toutes les bandes qui apparaissent dans le rayon ayant le plus grand indice de réfraction correspondent à des radiations qui suivent la règle de Babinet; mais toutes les bandes qui apparaissent dans les autres spectres des mêmes cristaux correspondent à des radiations qui suivent la règle inverse.

La pennine suit la règle de Babinet pour les rayons rouges, et donne le résultat inverse pour les rayons bleus. Mais, comme on l'a vu, on pourrait attribuer les deux spectres de ce minéral à deux matières différentes; il serait donc possible que, dans la molécule qui absorbe le bleu et le violet, la vibration parallèle à l'axe du cristal fût la plus lente à se propager, alors qu'elle ne l'est plus dans l'ensemble du cristal. Les données manquent, du reste, pour préciser cette considération qui peut s'appli-

quer à un grand nombre d'autres cristaux complexes, de sorte que certaines exceptions à la règle de Babinet pourraient n'être qu'apparentes.

Cependant on doit admettre une véritable exception lorsqu'on la réncontre dans un corps bien défini et homogène, comme le bichromate de potasse cité par Beer. La cause des divergences observées entre les variations de l'élasticité intermoléculaire et les variations de l'intensité de l'absorption tient sans doute au rôle complexe que jouent, dans le mécanisme de l'absorption, les molécules des divers éléments chimiquement associés; mais quelque intéressantes que soient les hypothèses que l'on peut faire dans cet ordre d'idées, il serait prématuré de les énoncer sans les appuyer sur des expériences nouvelles.

CONCLUSIONS.

Les recherches qui viennent d'être exposées ont mis en évidence les faits généraux suivants :

L'absorption de la lumière au travers d'un cristal dépend essentiellement de la direction des vibrations lumineuses à l'intérieur de ce cristal, et ses variations sont soumises aux lois qu'impose la symétrie de l'édifice cristallin. Ces variations consistent, non en des déplacements de bandes, mais en des différences d'intensité de bandes fixes.

A l'intérieur d'une molécule cristalline, d'un corps chimiquement bien défini, l'absorption paraît avoir pour directions de symétrie les trois directions principales d'élasticité optique de la molécule.

Dans un mélange cristallisé de plusieurs substances, l'absorption due à chacune d'elles est la même que si ces substances étaient isolées. Par l'observation des directions principales d'absorption, on peut, sans détruire le cristal, reconnaître la présence de matières diverses, et en déduire

l'orientation des axes principaux d'élasticité optique dans les molécules de chacune de ces substances.

L'étude de l'absorption de la lumière peut donc donner des renseignements du plus grand intérêt sur la constitution moléculaire de certains cristaux, et sur les décompositions intermoléculaires que peuvent subir les vibrations lumineuses.

Si les données manquent généralement pour analyser le phénomène de la propagation des ondes lumineuses dans les cristaux biaxes, on peut rendre compte des effets présentés par les cristaux uniaxes, en supposant que toute vibration lumineuse se décompose en deux autres vibrations, l'une parallèle à l'axe, l'autre normale à l'axe.

Au point de vue de l'analyse spectrale, les conclusions de ces recherches n'ont pas une moindre importance. L'analyse spectrale, en effet, peut procéder de deux ordres de phénomènes, l'émission ou l'absorption de la lumière.

Lorsqu'on étudie l'émission lumineuse des vapeurs incandescentes, les corps sont généralement amenés à un même état de dissociation et donnent un seul spectre caractéristique. C'est seulement dans des circonstances particulières, lorsque la dissociation n'est pas réalisée, ou lorsqu'on fait varier très notablement la température dans les étincelles, que l'on peut obtenir des spectres différents avec un même corps.

Au contraire, dans l'étude de l'absorption, l'analyse optique met en évidence toutes les perturbations dues aux affinités moléculaires, toute modification chimique change le spectre, et, pour obtenir des résultats constants, avec une même matière, il faut l'observer toujours dans les mêmes conditions.

A l'état cristallisé, la même matière peut, comme on l'a vu plus haut, donner trois spectres différents.

L'analyse spectrale par absorption est donc d'une extrême sensibilité; mais, en raison des perturbations dues

aux influences les plus diverses, les conclusions doivent être formulées avec la plus grande circonspection. Toutefois elle peut révéler l'existence de composés que les autres méthodes seraient impuissantes à mettre en évidence, puisque ces composés seraient détruits par l'analyse elle-même.

Ajoutons, en terminant, que les diverses considérations relatives à l'analyse spectrale par absorption s'appliquent à l'analyse spectrale de la lumière émise par phosphorescence.

SUR LES VARIATIONS DES SPECTRES D'ABSORPTION DES COMPOSÉS DU DIDYME;

PAR M. HENRI BECQUEREL.

Dans les recherches qui viennent d'être exposées, sur l'absorption de la lumière au travers des cristaux, j'ai été conduit à étudier avec quelques détails les spectres d'absorption de divers composés du didyme, et j'ai montré notamment comment l'observation des directions principales d'absorption permettait de reconnaître que certaines bandes caractérisaient des matières différentes.

On verra, par les expériences qui vont être rapportées, que parmi ces matières il y a un certain nombre de corps simples distincts, mais aussi que chaque composé de ces corps simples se présente avec des bandes d'absorption différentes.

Un grand nombre de cristaux étudiés dans les recherches précitées contiennent du didyme; ce sont d'abord les sels de didyme cristallisés, le sulfate, les azotates doubles de didyme ou de lanthane avec la potasse ou l'ammoniaque, puis, parmi les cristaux naturels, la pari-

site, la strontianite d'Écosse, la monazite, la rabdophane, l'apatite jaune, la schéelite, la leucophane, qui renferment du didyme à l'état de carbonate, de phosphate, de tungstate ou de fluosilicate; on trouvera plus loin, pour joindre à ce Tableau, les spectres d'absorption de l'azotate double de didyme et de zinc, et ceux de platinocyanure de didyme.

Lorsqu'on compare l'un à l'autre tous ces spectres, on reconnaît d'abord que diverses bandes, dont l'aspect est caractéristique, subsistent dans tous les spectres, et leur donnent une même physionomie d'ensemble, mais les distances relatives de ces bandes varient d'un spectre à l'autre; les longueurs d'onde des radiations absorbées changent avec la nature du composé. En passant d'un spectre à un autre, on voit, par exemple, une bande déplacée, alors que ses voisines sont restées fixes; parfois toute une série de bandes paraît transportée solidairement dans un sens, tandis qu'une autre série reste fixe ou est transportée en sens contraire; enfin certaines bandes manquent dans quelques spectres, les substances qui les produisent ayant été éliminées, ou les composés détruits.

Ces variations individuelles de chacune des bandes remarquables montrent que les substances qui donnent ces bandes subissent, dans les combinaisons chimiques, des altérations différentes, et la constatation de ce fait suffirait pour démontrer que ces bandes appartiennent à des substances ou à des composés différents.

L'influence qu'exerce sur l'absorption la nature de la combinaison chimique vient compliquer les comparaisons; nous étudierons tout d'abord les variations qu'on observe entre les spectres d'absorption d'un cristal et le spectre de la dissolution dans l'eau de ce même cristal.

Comparaison des spectres d'absorption des cristaux avec les spectres de leurs dissolutions dans l'eau.

Lorsqu'on dissout dans l'eau un cristal d'un composé soluble de didyme, tel qu'un sulfate ou un azotate, on observe que le spectre d'absorption présente avec les spectres des cristaux de notables différences.

Les divers spectres principaux devant apparaître superposés, certaines bandes qui, dans le cristal, disparaissaient pour des directions déterminées des vibrations lumineuses, seront affaiblies dans le spectre de la dissolution; en outre, certaines bandes pourront perdre leur finesse et leur netteté par la juxtaposition de bandes très voisines appartenant à des spectres principaux différents.

Si l'on fait la part de ces modifications, on retrouve dans le spectre de la dissolution les bandes principales observées au travers du cristal; mais, parmi ces bandes, les unes sont restées fixes, les autres ont été déplacées dans un sens ou dans l'autre, de quantités qui varient avec la nature du composé dissous.

La *Pl. III* contient, à titre d'exemple, à côté des trois spectres principaux des cristaux d'azotate double de didyme et de potasse, le spectre de la dissolution dans l'eau de ces mêmes cristaux.

Les Tableaux suivants donnent les positions sur le micromètre, et les longueurs d'onde approchées des bandes principales des spectres de quelques cristaux et de leurs dissolutions dans l'eau :

Sulfate de didyme				Azotate double de didyme et de potasse			
cristallisé.		dissous dans l'eau.		cristallisé.		dissous dans l'eau.	
Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.
41,0	685,5	42,6	680,2	43,2	678,5	42,0	682,5
»	»	»	»	44,4	675,0	43,2	678,5
62,0	627,0	»	»	44,9	673,5	44,7	674,0
63,8	622,5	63,8	622,5	75,2	597,9	»	»
»	»	»	»	77,2	594,2	»	»
81,5	586,0	»	»	76,8	595,0	77,0	594,8
82,9	582,5	83,1	583,2	81,2	586,9	82,3	584,8
84,2	581,3	»	»	83,5	582,6	84,1	581,5
85,5	579,0	85,4	579,2	85,5	579,0	85,5	579,0
»	»	87,3	576,0	87,6	575,4	87,6	575,4
»	»	88,3	574,5	»	»	88,5	574,0
89,9	571,7	89,9	571,7	89,8	571,9	90,2	571,0
115,2	534,5	»	»	115,2	534,5	116,0	533,5
						à	à
117,0	532,3	116,2	533,5	117,4	532,0	117,4	532,0
		à	à				
118,1	531,0	117,4	532,0	119,9	529,0	119,5	529,5
»	»	»	»	122,3	526,0	»	»
123,3	524,6	»	»	123,1	525,1	»	»
124,0	523,9	»	»	124,0	523,9	124,0	523,9
»	»	125,1	522,5	124,6	523,0	»	»
125,5	521,9	»	»	125,5	521,9	125,5	521,9
»	»	126,8	520,4	126,8	520,4	126,8	520,4
127,3	519,7	»	»	127,2	520,0	»	»
»	»	»	»	127,4	519,8	»	»
134,5	511,7	134,5	511,7	134,5	511,7	134,5	511,7
»	»	136,5	509,5	136,5	509,5	136,5	509,5
163,0	483,6	»	»	»	»	»	»
164,7	482,2	165,0	482,0	164,0	482,9	165,0	482,0
170,5	477,4	»	»	»	»	»	»
171,7	476,4	172,8	475,5	174,8	473,9	172,8	475,5
178,0	471,5	»	»	»	»	»	»
179,9	470,0	181,0	469,0	179,9	470,0	181,0	469,0
»	»	»	»	»	»	»	»
214,0	446,5	217,0	444,7	217,0	444,7	216,0	445,0
245,5	428,7	248,8	427,0	248,0	427,5	248,8	427,0

Azotate double de lanthane							
et de potasse				et d'ammoniaque			
cristallisé.		dissous dans l'eau.		cristallisé.		dissous dans l'eau.	
Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
45,0	673,0	45,0	673,0	»	»	»	»
»	»	»	»	78,0	592,8	78,0	592,8
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	80,2	588,5	»	»
»	»	»	»	83,0	583,4	»	»
84,5	580,8	84,5	580,8	84,2	581,3	84,2	581,3
85,1	579,8	à	à	85,7	578,5	à	à
86,9	576,6	87,0	576,5	86,1	578,0	86,1	578,0
»	»	»	»	»	»	»	»
90,2	571,0	90,2	571,0	90,9	569,8	90,2	571,0
91,6	568,5	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
124,1	523,8	»	»	»	»	»	»
124,9	522,7	124,5	523,2	»	»	»	»
125,9	521,5	125,5	521,9	»	»	»	»
»	»	126,8	520,4	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
135,5	510,6	135,5	510,6	»	»	»	»
136,5	509,6	»	»	»	»	»	»
165,7	481,3	»	»	165,6	481,5	»	»
167,5	479,9	165,0	482,0	166,1	481,1	165,0	482,0
»	»	»	»	167,1	480,3	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
182,7	467,2	181,0	469,0	188,0	463,8	181,0	469,0
»	»	{ 215	{ 445,7	»	»	»	»
217,2	444,5	{ 220	{ 442,8	227,0	439	217,5	444,3
»	»	248,8	427,0	»	»	»	»

Azotate double de didyme et de zinc.

Spectre ordinaire.		Dissolution dans l'eau.	
Micromètre.	λ.	Micromètre.	λ.
81,2	586,9	»	»
85,3	579,5	»	»
86,8	576,7	83,5	582,6
88,8	573,4	**84,8**	580,4
92,3	567,5	90,5	570,5
95,7	562,7	»	»
113,7	536,4	»	»
129,5	517,2	124,5	523,2

Platinocyanure de didyme.

Vibration perpendiculaire aux arêtes du cristal.		Vibration parallèle aux arêtes du cristal.		Dissolution dans l'eau.	
42,5	680,7	»	»	»	»
75,5	597,4	»	»	»	»
78,5	591,8	»	»	»	»
82,5	584,4	»	»	»	»
85,2	579,6	85,2	579,6	85,7	578,7
87,5	575,6	87,2	576,0	87,2	576,0
»	»	»	»	88,2	574,5
89,5	572,4	89,5	572,4	89,9	571,7
117,0	532,3	»	»	»	»
118,5	530,5	»	»	»	»
122,0	526,3	121,5	527,0	»	»
124,5	**523,2**	124,5	523,2	125,2	522,4
126,5	**520,8**	**126,5**	**520,8**	127,8	519,3
»	»	»	»	132,5	513,9
134,5	**511,7**	134,5	511,7	134,5	511,7
136,5	509,6	136,5	509,6	137,0	509,1
163,3	**483,5**	163,3	483,5	164,9	482,0
172,5	475,8	172,5	475,8	172,5	475,8
»	»	»	»	180,2	469,7
»	»	»	»	217	444,7
»	»	»	»	248,8	427,0

Les cristaux dont il est question dans les Tableaux des pages 260 et 261 ont été décrits plus haut. Le nitrate double de didyme et de zinc cristallise en tables hexagonales qui permettent de voir très facilement le spectre ordinaire. On a comparé ce spectre avec celui de la dissolution.

Le platinocyanure de didyme, préparé au moyen du platinocyanure de baryum et du sulfate de didyme, a été obtenu en beaux cristaux transparents. Au travers des cristaux obtenus on a observé les spectres indiqués plus haut en regard du spectre de la dissolution.

Une remarque générale s'applique d'abord à tous ces Tableaux : c'est que les spectres de toutes les dissolutions diffèrent très peu les uns des autres, alors que les cristaux, avant leur dissolution, ont des spectres très dissemblables.

Le spectre bien connu de la dissolution de chlorure de didyme est également presque identique aux spectres des autres dissolutions.

Il semble donc que, par la dissolution, les matières qui forment le didyme soient amenées au même état, et que la présence d'acides différents n'ait pas, dans ces conditions, une grande influence sur la longueur d'onde des radiations absorbées.

Pour les azotates doubles, qui ont des spectres si différents à l'état cristallin, les spectres des dissolutions sont tous identiques comme positions de bandes, et ne diffèrent que par la proportion plus ou moins grande de praséodyme. Les doubles combinaisons semblent donc détruites par la dissolution dans l'eau.

Ces déplacements de bandes s'expliquent facilement si l'on admet que le didyme est un mélange de matières différentes, et de composés divers de ces matières inégalement altérables par l'eau. Les déplacements des bandes, en manifestant ces altérations individuelles, révèlent en même temps l'existence des composés eux-mêmes.

On a déjà vu, dans les recherches sur l'absorption dans les cristaux, que l'on pouvait reconnaître les bandes des différentes matières du didyme par leurs directions principales d'absorption. L'étude de la comparaison des spectres des dissolutions et des cristaux fournit donc un contrôle à ces recherches, et doit indiquer, dans le didyme, la présence des mêmes matières.

Les modifications des nombreuses bandes des groupes voisins de D et de E sont assez difficiles à suivre, et l'on ne peut pas toujours reconnaître avec certitude quelles sont celles des bandes qui correspondent l'une à l'autre dans les divers spectres.

Cependant on voit que la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) du sulfate ne se modifie pas par la dissolution, tandis qu'il n'en est pas de même dans les azotates. Cette même bande manque dans la rabdophane.

En comparant ses variations à celles des bandes voisines, on reconnaît que cette bande 89,9 doit caractériser soit une matière spéciale, soit un composé particulier, ce que l'on savait déjà, du reste, par l'observation des directions anomales d'absorption de cette bande dans le sulfate.

Les déplacements des deux bandes 123,5 et 125,5 du sulfate cristallisé, alors que les bandes du groupe 134,5 restent les mêmes dans la dissolution, montrent que ces deux bandes appartiennent à des composés distincts des autres matières du néodyme.

Les nombreuses variations observées dans l'azotate pour les bandes voisines de E permettent de regarder comme caractérisant des matières distinctes ou des composés différents les bandes suivantes, dont les longueurs d'onde correspondent à la dissolution de l'azotate.

	λ.
89,8	571,9
124,0	523,9

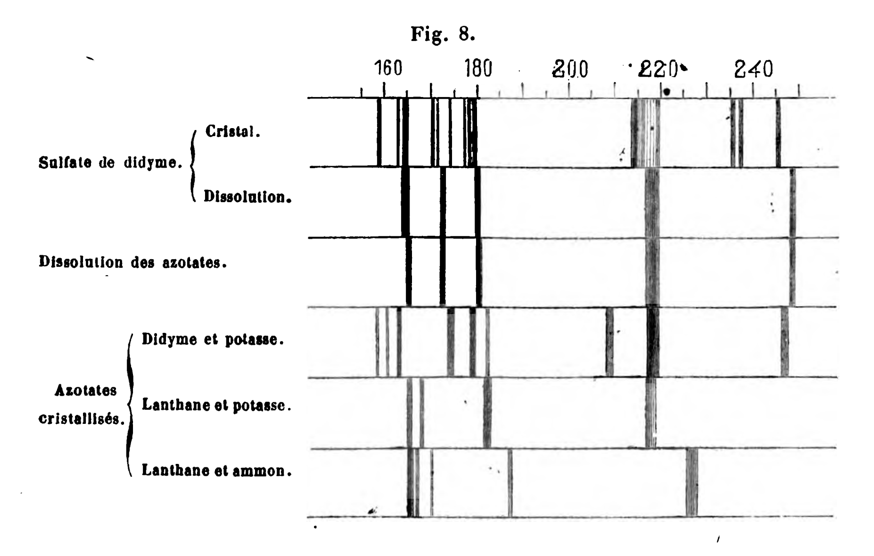
	λ
125,5	521,9
126,8	520,4
{ 134,5	{ 511,7
{ 136,5	{ 509,5

ainsi que la bande voisine de G :

248,8	λ = 427,0

Dans la région comprise entre F et G les comparaisons spectrales sont plus simples. La figure ci-jointe permet de juger de l'ensemble des résultats (*fig.* 8).

Fig. 8.



On voit d'abord que la bande 172,8 (λ = 475,5) des dissolutions se distingue des autres bandes et n'appartient pas au praséodyme, non plus que la bande 248,8.

Les bandes du praséodyme subsistent seules dans les spectres des azotates de lanthane, pour cette région, mais les déplacements inégaux des trois bandes montrent que chacune caractérise une matière spéciale.

Les longueurs d'onde de ces bandes dans la dissolution d'azotate sont les suivantes :

	λ.
165,0	482,0
181,0	469,0
217,5	444,3

J'ai déjà eu occasion de rappeler que ces mêmes conclusions se déduisaient de l'étude des directions principales d'absorption dans les cristaux, et que, depuis la publication de ce résultat, M. Demarçay avait annoncé qu'il avait pu accumuler, dans une dissolution, la matière donnant la bande $\lambda = 469$.

Les déplacements de bandes que l'on vient d'observer doivent être différents avec des dissolvants autres que l'eau, puisque les actions chimiques ne sont plus les mêmes. C'est en effet ce que l'on trouve en prenant pour dissolvant l'alcool absolu. Les spectres des dissolutions alcooliques se rapprochent, en général, beaucoup plus des spectres des cristaux que les spectres des dissolutions aqueuses.

Le phénomène que nous étudions n'est donc pas dû à la variation d'état physique de la matière qui passe de l'état solide à l'état de corps dissous, mais à des variations d'ordre chimique provoquées par le dissolvant.

A propos de ces matières diverses qui composent le didyme, il convient de citer ici un fait très intéressant, montrant comment la séparation de quelques-unes de ces matières peut se faire spontanément par cristallisation.

Lorsque M. Debray a bien voulu me remettre quelques cristaux d'azotate double de didyme et de potasse, ces cristaux, qui avaient été placés depuis quelque temps dans une enceinte fermée et convenablement desséchée, étaient couverts de place en place de petits cristaux blancs, affectant la forme de rhomboèdres et implantés sur les cris-

taux rouges d'azotate double comme autant de petits champignons qui auraient poussé à la surface.

Ces petits cristaux blancs, généralement opaques, et qui sont déliquescents, deviennent transparents si on les place dans un milieu un peu humide.

Leur spectre d'absorption est identique à celui des matières qui accompagnent l'azotate double de lanthane et d'ammoniaque, et très différent du spectre des cristaux roses sur lesquels ils se sont formés. On vérifie facilement qu'ils contiennent une grande proportion de praséodyme, dont la séparation s'est ainsi effectuée spontanément.

Spectres d'absorption des substances obtenues par la calcination progressive de divers composés du didyme.

On vient de voir que, par l'action seule de l'eau, on pouvait, avec le même mélange de matières, faire apparaître des bandes d'absorption nouvelles, et en faire disparaître d'autres.

Je me suis proposé de réaliser le phénomène inverse, et, par des calcinations graduées, de chasser, d'abord l'eau, puis une partie, puis la totalité de l'acide de divers composés, et de voir comment pouvaient varier les spectres des produits ainsi obtenus.

Les matières calcinées sont le plus généralement pulvérulentes; aussi leur spectre d'absorption ne peut-il plus être examiné par transparence, mais par réflexion diffuse. Avec une source lumineuse suffisamment intense, les spectres ainsi examinés par réflexion présentent des lignes aussi nombreuses et aussi fines que les spectres des cristaux transparents.

Calcination de l'azotate de didyme. — L'azotate de didyme qui a servi à ces recherches a été préparé au moyen du sulfate de didyme cristallisé, en dissolvant celui-ci dans l'eau et en précipitant l'acide sulfurique par l'azo-

tate de baryte. On a ainsi transformé en azotate, soit du sulfate de didyme du commerce, soit des cristaux que m'avait très obligeamment remis M. Debray; dans certains produits, il pouvait rester quelques traces de sulfate de didyme, dans d'autres, quelques traces d'azotate de baryte, mais l'influence d'une aussi faible quantité de matières étrangères n'a pas paru modifier les résultats, excepté dans une circonstance qui sera rapportée plus loin.

Lorsqu'on chauffe progressivement une dissolution d'azotate de didyme dans l'eau, celle-ci devient sirupeuse, puis l'eau est chassée, et, si l'on continue à chauffer le sel desséché, il subit la fusion ignée. Lorsqu'on ne pousse pas plus haut la température, la matière refroidie forme une masse d'un blanc rosé, déliquescente, et qui donne un spectre d'absorption semblable à celui des cristaux hydratés; on y retrouve les mêmes bandes principales, aux mêmes positions.

Si l'on continue à chauffer l'azotate fondu, il se dégage de l'acide hypoazotique, la matière solide fond de nouveau, puis se prend ensuite en une pâte blanche qui, refroidie, forme une poudre blanche ayant une légère teinte plus ou moins rose, bleuâtre ou jaunâtre, suivant la manière dont a été faite la calcination.

Quelle que soit du reste la faible coloration de cette matière pulvérulente, le spectre qu'elle donne est toujours le même. Il est décrit dans le Tableau qui suit, en regard du spectre de l'azotate fondu, et est dessiné dans la *Pl. IV*. La matière paraît être un sous-azotate ou azotate basique, comme on le verra plus loin; elle paraît stable, car, dans un tube imparfaitement fermé par un bouchon de liège, elle ne s'est pas altérée au bout de six mois.

Ce sous-azotate, calciné à l'air à une plus haute température, donne un oxyde brun-marron dont le spectre, assez difficile à voir, laisse percevoir quelques bandes :

	λ.
73,5.......	601,5
76,1.......	596,1
77,5.......	593,5
79,0.......	590,6

Pour éviter l'oxydation à l'air, nous avons calciné le sous-azotate dans l'hydrogène; la poudre était placée dans une nacelle en platine disposée au milieu d'un tube de verre sur une grille à analyses; un courant d'hydrogène pur et sec passait dans le tube. Nous avons ainsi obtenu avec deux préparations différentes de sous-azotate, donnant cependant toutes deux le même spectre, deux produits différents que nous avons désignés par X_1 et X_2, et dont les spectres, dessinés *Pl. IV,* sont décrits dans le Tableau qui suit (p. 274).

Le sous-azotate qui a donné la matière X_1 a été chauffé au rouge-cerise pendant une demi-heure environ; au rouge sombre, la matière est devenue marron foncé; il s'est dégagé ensuite de l'acide hypo-azotique qui a été entraîné par le courant d'hydrogène, puis la matière a blanchi rapidement, le dégagement acide a cessé, et les dernières portions d'acide, en se combinant avec l'hydrogène, ont donné de l'ammoniaque.

On avait opéré sur 0gr,2335 de matière sèche, et, lorsqu'on a arrêté l'opération, la matière avait perdu 0gr,0610, soit 26 pour 100 de son poids primitif. Le résidu était le corps X_1.

L'expérience a été recommencée en portant le sous-azotate à une température plus élevée; mais, pour ne pas détruire la matière X_1, on a fait avec le plus grand soin une nouvelle préparation de sous-azotate, qui s'est trouvée un peu plus jaunâtre que le sous-azotate primitivement employé, mais qui donnait le même spectre. Ce corps a été calciné, pendant une demi-heure, au rouge vif dans

l'hydrogène, et l'on a observé dans l'opération les mêmes phases que la première fois : dégagement acide, puis dégagement d'ammoniaque. On avait opéré sur $0^{gr}, 3245$ de matière et après l'opération elle avait perdu $0^{gr}, 091$, soit 28,4 pour 100 de son poids. Mais le spectre de la poudre blanche ainsi obtenue n'était plus le même que celui du corps X_1 ; on avait le spectre désigné par X_2 dans la *Pl. IV* et dans le Tableau, et ce spectre est complètement différent du premier. On a pris alors une portion de cette matière que l'on a portée à une température encore plus élevée, autant que l'a permis le tube de verre; la matière a encore perdu dans cette nouvelle calcination 1,37 pour 100 de son poids; mais le spectre est resté le même qu'avant cette dernière opération. La perte totale dans la calcination de cette matière a donc été 29,4 pour 100 et le résidu a été désigné par X_2.

Dans une autre opération, nous avons calciné de l'azotate double de didyme et d'ammoniaque de façon à former du sous-azotate, puis le sous-azotate a été calciné dans l'hydrogène et a perdu encore 30 pour 100 de son poids.

On peut obtenir le même spectre X_2 en chauffant directement à l'air le sous-azotate mélangé avec du noir de fumée; l'acide carbonique empêche l'oxydation, et l'on a une matière blanche qui donne le spectre X_2. Mais, si l'azotate contient une petite quantité de matières étrangères, notamment du sulfate, on obtient par la calcination avec le noir de fumée une matière donnant un spectre différent, décrit dans le Tableau ci-après et caractérisé par une forte bande $\lambda = 612,5$, qu'on ne trouve pas dans les autres produits.

Si l'on admettait que la matière X_2 fût un protoxyde de didyme, c'est-à-dire contînt à l'état de protoxyde anhydre les diverses matières dont est formé le didyme, on pourrait admettre que le sous-azotate, qui perd envi-

ron 30 pour 100 par une calcination à haute température, eût pour formule

$$2Di^2O^3, 3(Az^2O^5).$$

Un tel corps perdrait en effet 32 pour 100 de son poids en perdant tout l'acide azotique. Mais il n'est pas démontré que X_2 soit un protoxyde. Cette matière, enfermée dans un tube fermé par un bouchon de liège, s'est altérée et, au bout de six mois, était totalement transformée en oxyde hydraté donnant le spectre figuré au bas de la *Pl. IV*.

La matière X_1, qui paraît être un azotate basique, s'est altérée partiellement dans les mêmes conditions et, au bout de six mois, a donné un mélange du spectre X_1 avec le spectre de l'oxyde hydraté.

Calcination de l'oxyde hydraté de didyme.

Lorsque, dans une solution d'azotate, on précipite le didyme par l'ammoniaque, on obtient un précipité gélatineux qui, desséché à 100°, forme une poudre blanche dont le spectre est figuré *Pl. IV* et décrit dans le Tableau ci-joint (p. 275).

Si l'on calcine cette matière dans l'hydrogène, elle devient d'un gris bleuâtre, déjà au-dessous du rouge, et conserve cet aspect si on la chauffe au rouge-cerise; mais, en refroidissant, dans le tube même à analyse, elle est devenue marron, bien que le dégagement d'hydrogène fût continu. L'opération répétée plusieurs fois a toujours donné le même résultat.

En scellant à la lampe le tube pendant que la matière était chauffée, elle est restée gris bleu, et le spectre de la matière dans cet état est décrit plus loin. Une autre portion de cette matière, qui était devenue marron par refroidissement, est redevenue spontanément bleuâtre

au bout de quelque temps dans un tube imparfaitement bouché.

La calcination de l'oxalate de didyme donne un carbure noir.

La calcination du carbonate avec du noir de fumée donne une matière dont le spectre diffère peu de celui qu'on obtient avec le sous-azotate calciné dans les mêmes conditions.

Produits dérivés du sulfate.

Les sulfates différemment hydratés ne donnent pas les mêmes bandes. On a vu plus haut quelles étaient les bandes du sulfate cristallisé à 8^{éq} d'eau. Si l'on traite l'oxyde de didyme par l'acide sulfurique monohydraté, on obtient une matière cristalline insoluble dans un excès d'acide, et donnant le spectre décrit ci-après (p. 275).

Les cristaux de sulfate hydraté, calcinés à l'air, deviennent blancs et se déshydratent. Le spectre de la matière pulvérulente ainsi obtenue est différent du précédent et décrit dans la colonne voisine (p. 275).

Enfin, si l'on chauffe au rouge blanc du sulfate avec du noir de fumée, on produit un sulfure que l'on peut encore obtenir en calcinant de l'oxyde avec du soufre. Le spectre du sulfure est décrit dans le même Tableau.

Dans ce Tableau on n'a pas séparé les bandes connues du praséodyme. Pour contrôler les variations observées avec ces bandes dans les divers produits que l'on vient de décrire, on a répété toutes les opérations avec des matières très riches en praséodyme. On a éliminé la plus grande partie du lanthane dans l'azotate double de lanthane et d'ammoniaque, et il est resté un azotate de praséodyme auquel on a fait subir les diverses calcinations progressives indiquées plus haut. On a ainsi obtenu un sous-azotate de praséodyme qui, chauffé dans l'hydrogène, a perdu 30 pour 100 de son poids.

Comme les déplacements observés dans ces produits pour les bandes du praséodyme sont identiques à ceux qu'on trouve avec les produits correspondants du didyme ordinaire, il n'y avait pas lieu de faire pour ces bandes une distinction spéciale. Du reste, la division en néodyme et praséodyme des matières du didyme ne doit être considérée seulement que comme un groupement de matières diverses, car le praséodyme est formé au moins de trois substances, et le néodyme de plusieurs autres.

Dans ces recherches, il n'a pas été question d'une matière ou plutôt d'un groupe de matières qui accompagnent le didyme, et qui a été nettement séparé, le *samarium*. Les produits que j'ai eus à ma disposition ne contenaient qu'une très faible quantité de samarium. C'est à peine si l'on observait des traces des bandes caractéristiques de cette matière dans les dissolutions les plus concentrées prises sous une grande épaisseur, et dans les plaques cristallines, généralement assez minces, les bandes correspondantes n'étaient pas visibles.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'AZOTATE DE DIDYME.									
Azotate fondu.		Sous-azotate.		Sous-azotate calciné dans l'hydrogène.				Sous-azotate calciné avec noir de fumée.	
				Produit X_1.		Produit X_1.			
Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.
»	»	38,2	694,5	58,0	636,7	»	»	»	»
»	»	59,5	633,2	**63,4**	**623,6**	63,2	623,7	»	»
»	»	61,2	629,0	66,0	617,4	65,7	617,8	65,5	618,4
»	»	66,2	617,0	68,1	612,7	67,5	613,9	**68,2**	**612,5**
»	»	68,0	612,8	68,9	611,0	«	»	»	»
»	»	**69,8**	**609,0**	71,0	606,9	69,7	608,8	69,1	610,5
»	»	73,4	601,7	72,4	603,8	»	»	71,5	605,6
»	»	»	»	**73,1**	**602,5**	**73,5**	**601,5**	73,4	601,8
75,5	597,4	75,3	597,7	75,3	597,7	»	»	»	»
77,3	594,0	**76,0**	**596,3**	**76,1**	**596,1**	**76,1**	**596,1**	76,1	596,1
»	»	77,1	594,5	**78,7**	**591,4**	79,1	590,5	78,8	591,2
»	»	**77,9**	**592,9**	»	»	80,5	587,9	79,2	590,4
80,5	587,9	79,1	590,5	»	»	82,4	584,5	80,2	588,5
»	»	81,0	587,2	»	»	»	»	»	»
»	»	82,8	583,8	»	»	»	»	»	»
83,3	**582,8**	83,2	583,0	**83,5**	**582,6**	84,0	581,6	83,8	581,9
85,5	**578,9**	**85,1**	**579,7**	**85,6**	**578,7**	85,7	578,5	85,8	578,5
89,9	**571,7**	106,3	546,5	105,0	548,2	106,1	546,5	»	»
91,8	568,0	107,5	545,0	106,0	547,0	107,3	545,0	»	»
»	»	108,8	543,0	108,5	543,6	110,4	541,0	»	»
»	»	»	»	**110,0**	**541,5**	»	»	110,2	541,2
»	»	111,0	540,2	111,0	540,2	111,2	540,0	»	»
»	»	111,6	539,4	112,7	538,0	112,5	538,0	113,0	537,5
»	»	113,8	536,4	113,5	537,0	»	»	»	»
»	»	114,2	535,9	»	»	114,7	535,2	114,5	535,5
»	»	**116,0**	**533,6**	115,0	534,9	»	»	»	»
»	»	**116,7**	**532,5**	116,4	533,2	»	»	»	»
»	»	118,2	530,8	»	»	»	»	»	»
»	»	122,0	526,3	»	»	»	»	122,5	525,6
123,0	525,0	»	»	»	»	»	»	»	»
à	à	125,5	521,9	125,5	521,9	125,7	521,5	»	»
125,5	521,9	128,2	518,7	128,5	518,4	128,5	518,4	»	»
135,0	511,0	130,1	516,6	»	»	»	»	»	»
»	»	149,9	495,9	»	»	149,0	496,6	»	»
»	»	**150,5**	**495,4**	151,0	494,9	»	»	»	»
»	»	**154,2**	**491,8**	**153,5**	**492,4**	»	»	»	»
163,5	483,2	162,5	484,2	»	»	»	»	»	»
165,0	482,0	167,0	480,3	167,0	480,3	»	»	»	»
»	»	173,0	475,3	177,0	472,2	»	»	»	»
»	»	231,5	436,5	232,5	436,0	»	»	»	»

OXYDE DE DIDYME précipité de l'azotate par l'ammoniaque.				SULFATE DE DIDYME.				SULFURE de didyme.	
Desséché à 100°.		Calciné dans l'hydr.		Oxyde et SO^3HO.		Sulfate anhydre.			
Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.
55,5	644,2	»	»	»	»	»	»	»	»
56,2	642,5	»	»	63,5	623,2	»	»	61,5	627,7
59,0	634,5	»	»	»	»	»	»	»	»
60,0	632,0	»	»	»	»	»	»	»	»
61,0	629,5	68,0	613,0	»	»	»	»	71,2	608,0
62,0	626,8	69,8	609,0	»	»	»	»	»	»
71,3	606,0	**71,8**	**605,0**	»	»	»	»	**72,6**	**603,0**
»	»	73,3	602,0	73,5	601,6	»	»	»	»
»	»	74,0	600,4	»	»	»	»	»	»
»	»	**75,8**	**596,7**	»	»	75,8	596,7	**75,8**	**596,7**
76,0	596,3	76,3	595,9	76,2	596,0	»	»	»	»
»	»	»	»	78,3	592,2	78,0	592,5	**77,8**	**593,0**
79,1	590,5	81,0	587,2	79,2	590,4	79,0	590,6	**79,0**	**590,6**
82,5	**584,4**	82,5	584,4	»	»	80,5	587,9	»	»
»	»	**84,2**	**581,7**	84,0	581,6	**83,2**	**583,0**	»	»
85,4	**579,2**	»	»	85,8	578,5	**85,1**	**579,7**	85,5	578,9
87,5	**575,6**	»	»	87,5	575,6	87,5	575,6	»	»
»	»	»	»	**88,2**	**574,5**	88,2	574,5	»	»
»	»	»	»	89,3	572,7	90,5	570,5	»	»
108,8	543,0	109,9	541,6	»	»	»	»	109,2	542,3
»	»	112,0	538,9	110,2	541,2	»	»	110,8	540,2
»	»	»	»	111,0	540,2	»	»	111,8	539,0
113,8	536,4	114,0	536,0	113,4	537,0	»	»	113,4	536,7
»	»	**114,8**	**535,0**	»	»	»	»	116,1	533,5
»	»	115,7	533,7	»	»	»	»	**117,0**	**532,2**
118,3	530,8	»	»	»	»	»	»	»	»
120,9	527,6	»	»	»	»	**122,5**	**525,6**	»	»
122,1	526,2	»	»	»	»	**124,0**	**523,8**	»	»
123,6	**524,3**	»	»	**125,0**	**522,5**	125,5	521,9	»	»
»	»	»	»	**126,4**	**521,0**	»	»	»	»
129,5	517,2	»	»	129,0	517,9	»	»	130,1	516,6
134,5	511,7	»	»	133,5	512,8	134,0	512,3	»	»
»	»	»	»	136,5	509,6	136,0	510,0	»	»
»	»	**152,1**	**493,9**	»	»	»	»	**153,0**	**492,8**
158,0	**488,1**	»	»	»	»	»	»	155,5	490,4
168,6	479,0	»	»	**165,7**	**481,4**	166,5	480,7	»	»
173,5	474,8	»	»	172,7	475,6	»	»	»	»
177,5	**471,8**	»	»	180,5	469,4	»	»	»	»
209,5	**449,4**	»	»	»	»	»	»	»	»
244,0	**429,5**	»	»	»	»	»	»	»	»

On voit, par les dessins de la *Pl. IV* et par les Tableaux qui précèdent, que chacun de ces composés renferme des bandes très nombreuses; la multiplicité de celles-ci ne permet pas, la plupart du temps, de suivre les déplacements d'une bande déterminée caractérisant les diverses modifications que subit un même corps.

En dehors des bandes du praséodyme, que l'on peut reconnaître dans tous les spectres ainsi que la bande du néodyme voisine de G, on retrouve dans toutes les matières étudiées deux groupes de bandes correspondant aux deux groupes caractéristiques des solutions de didyme et généralement désignées par Di_α et Di_β. L'identification de ces groupes dans les divers spectres est immédiate, mais l'identification de chaque bande particulière, en passant d'un spectre à l'autre, est plus difficile.

On reconnaît d'une manière générale que, lorsqu'on retire l'eau et une partie de l'acide des azotates, lorsqu'on calcine l'acide hydraté, lorsqu'on transforme le sulfate en sulfure, les bandes d'absorption sont déplacées du côté le moins réfrangible; les vibrations lumineuses des radiations absorbées sont donc plus lentes.

Si l'on admet, comme cela paraît probable, que l'absorption soit due à l'existence de mouvements intermoléculaires synchrones des vibrations lumineuses absorbées, ces mouvements sont plus lents. Le fait est du reste indépendant de la manière dont on peut concevoir ces mouvements, qu'ils soient dus aux molécules elles-mêmes des corps, ou à des vibrations de l'éther intermoléculaire.

Si les molécules des corps étaient animées de mouvements vibratoires, on pourrait admettre que la diminution dans le nombre des vibrations par seconde est due à une augmentation de la masse des molécules dans les conditions indiquées plus haut.

En cherchant à comparer entre eux les nombres de

vibrations correspondant aux radiations absorbées, on arrive à certaines conclusions curieuses. Ainsi, lorsqu'on passe d'un composé à un autre, on trouve des séries de bandes pour lesquelles le nombre des vibrations lumineuses correspondant à ces bandes a varié d'une quantité sensiblement constante.

On sait que le nombre des vibrations lumineuses en une seconde, pour une radiation de longueur d'onde déterminée, est égal à la vitesse de la lumière divisée par la longueur d'onde. On aura donc, à un facteur constant près, les nombres des vibrations en prenant pour les comparer les inverses des longueurs d'onde.

On peut grouper comme il suit diverses bandes que leurs intensités relatives permettent d'attribuer aux transformations d'un même corps dans les divers composés :

Azotate de didyme fondu.			Sous-azotate.			Différences.	
Microm.	λ.	$\frac{1}{\lambda}$.	Microm.	λ'.	$\frac{1}{\lambda'}$.	$\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right)$.	
83,3	582,8	1716	76,0	596,4	1676	»	40
85,5	578,9	1727	77,9	592,9	1686	»	41
125,5	521,9	1916	116,0	533,5	1876	»	40
165,0	482,0	2074	154,2	491,8	2034	»	41

Sulfate de didyme anhydre.			Sulfure de didyme.			Différences.	
75,8	596,5	1676	71,2	608,0	1645	31	»
78	592,5	1688	72,6	603,0	1658	30	»
83,2	583,0	1714	75,8	596,5	1676	»	38
			77,8	593,0	1686	28	»
85,1	579,7	1725	77,8	593,0	1686	»	39
			79,0	590,6	1693	32	»
87,5	575,5	1729	79,0	590,6	1693	»	36
122,5	525,6	1903	116,1	533,2	1875	»	38
124,0	523,6	1910	117,0	532,2	1879	31	»
125,5	521,9	1916				»	37
166,5	480,7	2080	155,5	490,4	2039	»	41

Oxyde hydraté de didyme.			Produit X_2 (Azotate calciné).			Différences.	
Microm.	λ.	$\frac{1}{\lambda}$.	Microm.	λ'.	$\frac{1}{\lambda'}$.	$\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda'}\right)$.	
76,0	596,4	1676	67,5	613,9	1629	»	47
82,5	584,4	1711	73,5	601,5	1662	»	49
85,4	579,7	1725	76,1	596,1	1677	»	48
123,6	524,3	1907	112,5	538,0	1859	»	48
122,1	526,3	1900	114,7	535,0	1869	31	»
158,0	488,1	2049	149,0	496,6	2016	33	»

Pour avoir le nombre N de vibrations par seconde, il faudrait multiplier les nombres des colonnes $\frac{1}{\lambda}$ par (3×10^{11}). On voit que pour le dernier nombre du Tableau, $\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda'}\right)=33$, on aurait pour la variation de N environ 10^{13} vibrations par seconde, soit à peu près $\frac{1}{60}$ du nombre total des vibrations des radiations correspondantes.

Les quelques exemples que renferment les Tableaux qui précèdent semblent montrer une relation entre les nombres de vibrations des radiations absorbées par les mêmes matières dans les divers états physiques et chimiques que nous avons considérés ; il est même curieux de voir que des matières différentes, telles que celle qui donne la bande 165 et les matières du néodyme subissent des effets presque identiques ; mais les résultats constants obtenus en groupant de diverses manières les mêmes raies sont une preuve de l'incertitude qui préside aux comparaisons, et montrent que l'on ne doit pas y attacher une trop grande importance. On doit les considérer comme un simple aperçu sur les conséquences que l'on peut déduire des variations des spectres d'absorption de ces corps.

Je me propose de poursuivre ultérieurement cette étude en cherchant à réduire l'incertitude des comparaisons entre les diverses bandes.

CONCLUSIONS.

En résumé, les résultats des expériences qui viennent d'être rapportées sont les suivants :

1° Les variations observées lorsqu'on compare les spectres d'absorption d'un cristal d'un sel de didyme avec le spectre de la dissolution dans l'eau de ce même cristal permettent, par le seul déplacement des bandes, de reconnaître l'existence de substances distinctes ou de composés différents et de caractériser ces matières par leurs bandes d'absorption.

2° L'étude des spectres des produits obtenus par la calcination progressive de certains sels de didyme montre que différents composés, entre autres des sels basiques, peuvent exister simultanément à l'état de mélange dans les cristaux, et que, parmi les nombreuses matières distinctes que permettent de reconnaître, soit les directions principales d'absorption des bandes dans les cristaux, soit les déplacements des bandes dans les dissolutions, un certain nombre doivent être des composés différents du didyme, qui se comportent comme des corps distincts.

SUR LA GRADUATION DES TUBES DESTINÉS AUX MESURES GAZOMÉTRIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

1. Parmi les difficultés que présente la mesure des volumes gazeux au moyen de tubes gradués, il en est quelques-unes qui tiennent au mode de graduation employé pour ces tubes. La division indicatrice des volumes peut, en effet, être établie de diverses manières, en raison de l'existence du ménisque du liquide sur lequel on mesure les gaz, c'est-à-dire, en général, du mercure dans les déterminations exactes.

2. C'est d'ordinaire par la pesée du mercure versé dans les tubes que l'on établit, ou que l'on vérifie la graduation ; mais les volumes occupés par un poids donné de mercure, dans ces conditions, ne correspondent pas à la graduation, le ménisque étant de sens inverse lors des mesures de gaz. Il est donc nécessaire de calculer, d'après les Tables de capillarité et le diamètre du tube, le volume compris entre le plan tangent au ménisque et le plan d'intersection du métal avec la surface intérieure du tube, et de faire une correction de valeur double, à cause du renversement du ménisque. On peut d'ailleurs tenir compte de cette correction, lorsqu'on grave la graduation. On la réduit parfois à moitié, en rendant le ménisque plan, à l'aide d'altérations chimiques légères du mercure : condition dans laquelle la graduation, déduite directement des poids du mercure, répondrait à des volumes absolus. Mais ces volumes ne sont pas ceux du gaz renfermé dans le tube ; toujours à cause du ménisque existant dans les conditions des mesures.

Ainsi le calcul de la correction exige la connaissance du diamètre intérieur du tube.

Si ce diamètre était tout à fait uniforme, la correction serait une constante propre à chaque tube. Cette uniformité peut, en effet, être obtenue approximativement dans la majeure partie de la longueur des tubes de verre, lorsqu'ils sont convenablement choisis et pas trop longs. Dans cette étendue, les volumes absolus seront donc connus avec exactitude.

A fortiori, l'on connaîtra la différence entre deux volumes répondant à une absorption déterminée : différence qui est indépendante de la correction de capillarité.

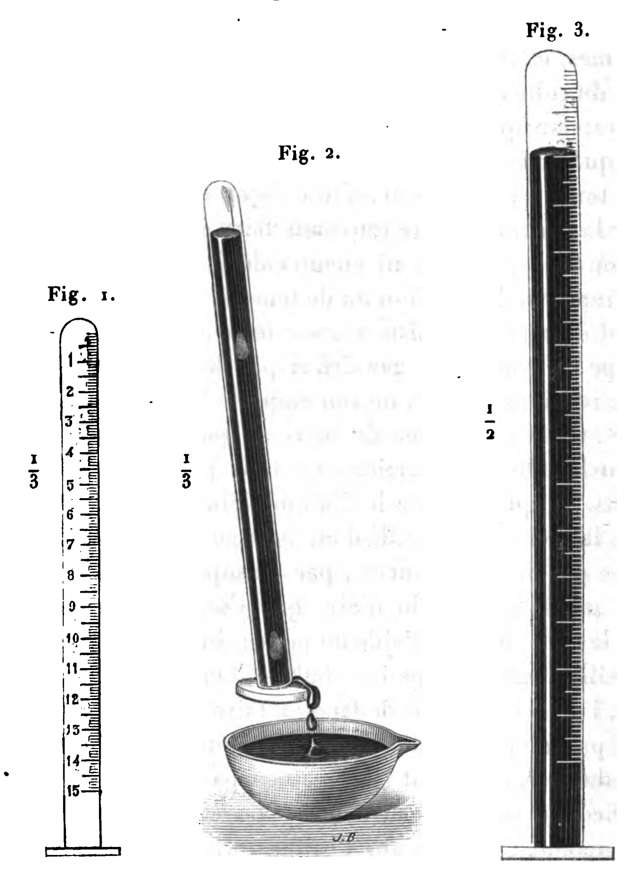
Mais cette indépendance, aussi bien que la correction elle-même, cesse d'être applicable au voisinage de l'extrémité fermée du tube, à cause de sa forme hémisphérique. On trouve dès lors des difficultés très grandes pour

mesurer exactement : soit les faibles résidus gazeux; soit les volumes considérables, qui ne laissent après l'action d'un absorbant qu'un faible résidu. Aussi la plupart des tubes gradués fournis par le commerce sont-ils très peu corrects pour ces évaluations totales et pour ces positions extrêmes, et la vérification de la graduation vers l'extrémité du tube est-elle regardée comme fort pénible.

C'est pourquoi il paraît utile de faire connaître un procédé qui permet à la fois de graduer exactement les tubes dans toute leur longueur, d'une façon directe, et d'en vérifier la graduation ; le tout sans faire intervenir ni correction de capillarité, ni aucun calcul fondé sur des déterminations de pression ou de température.

3. Ce procédé consiste à peser le poids du mercure qui occupe un volume de gaz défini par la graduation, dans les conditions exactes de son emploi. Voici comment on opère. On remplit avec du mercure parfaitement propre et pur le tube posé verticalement, la partie fermée étant en bas, jusqu'à ce que le liquide déborde, en ayant soin de ne laisser aucune bulle d'air interposée; ce à quoi l'on arrive par divers artifices : par exemple, en laissant d'abord une grosse bulle d'air, que l'on promène ensuite dans le tube, fermé à l'aide du pouce, jusqu'à ce qu'elle ait recueilli toutes les petites bulles. On retourne alors le tube, l'orifice en haut, de façon à faire remonter la grosse bulle près du pouce; on débouche et l'on achève de remplir avec du mercure, dont le niveau surpasse un peu celui de l'orifice du tube, à cause de la convexité du ménisque. A ce moment on pose sur l'orifice ouvert du tube, en appuyant un peu, un petit plan de verre bien dressé, par exemple une plaque ronde un peu épaisse. On retourne le tube, qui se trouve ainsi exactement rempli de mercure (*fig.* 1). On pèse le tout, tube, mercure et plaque, sur une balance sensible au centigramme ou au delà. Cela fait, on reprend le système tout entier, on le place au-dessus

d'une petite capsule et l'on soulève légèrement un coin de la plaque de verre, de façon à faire rentrer un certain volume d'air, et à faire écouler, par conséquent, un volume de mercure correspondant (*fig.* 2).



On rétablit aussitôt le contact de la plaque et du tube; on dépose le système sur un grand plan horizontal et on lit avec une loupe, ou avec une petite lunette, la graduation qui répond au plan horizontal tangent à la surface du ménisque (*fig.* 3).

Puis on pèse : soit directement le mercure écoulé dans la capsule ; soit le système formé par le tube, la plaque et le mercure, suivant la convenance de l'opérateur : ce qui donne par différence le poids du mercure écoulé. Ce poids, divisé par la densité exacte du mercure à la température de l'expérience, fournit avec une extrême précision le volume de l'espace vide intérieur, occupé par l'air et limité par la graduation. On peut, en une heure, faire huit ou dix de ces opérations, successivement, sur le même tube, depuis la partie hémisphérique d'en haut jusqu'au bas du tube.

On peut vérifier ainsi la graduation d'un tube quelconque, et en dresser la Table de correction. Mais il est préférable de faire établir directement la graduation par le constructeur, conformément à ce principe. J'ai trouvé, à cet égard, un concours excellent dans M. Baudin, qui construit depuis une vingtaine d'années, d'après mes indications, des thermomètres calorimétriques et des fioles jaugées, que connaissent et apprécient tous les savants européens ([1]).

4. Pour faire juger du soin avec lequel sont exécutés les tubes destinés aux mesures gazométriques, il suffira d'en citer trois types, qui sont les plus ordinairement employés dans mes recherches.

I. *Tube de* 15 *centimètres cubes, divisé directement en dixièmes* (*fig.* 3).

Longueur totale................	$19^{cm},8$
Longueur de la graduation.......	17^{cm}
Diamètre intérieur..............	11^{mm} environ
Diamètre extérieur..............	15^{mm}

La division commence à $0^{cm},3$ de l'origine (partie bouchée) ; elle cesse à $4^{cm},5$ de l'orifice.

On évalue facilement avec une grosse loupe le centième de centimètre cube.

L'erreur maximum de la graduation, vérifiée sur plu-

([1]) *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 148 et p. 152.

sieurs tubes pris au hasard, et sur divers points depuis l'origine, a été trouvée de $0^{cc},02$; l'erreur moyenne de $0^{cc},01$, c'est-à-dire la même que celle de la lecture.

II. *Tube de 5 centimètres cubes, divisé directement en vingtièmes.*

Longueur totale..................	$19^{cm},5$
Longueur de la graduation.......	15^{cm}

La graduation cesse à 5^{cm} environ de l'orifice.

A 2 centimètres au-dessous du terme de la graduation, le tube gradué est soudé avec un tube plus large, non gradué, long de 3^{cm} environ, de 15^{mm} à 16^{mm} de diamètre extérieur, jouant le rôle d'entonnoir pour l'introduction des gaz (*fig.* 4).

La division commence à $0^{cm},1$ de l'origine (partie bouchée).

On évalue aisément avec une grosse loupe le demi-centième de centimètre cube, et il serait très facile d'aller plus loin, avec une lunette pourvue d'un micromètre. L'erreur maximum de la graduation a été trouvée, par vérification directe, égale à $0^{cc},007$; l'erreur moyenne : $0^{cc},003$.

III. *Tube de 2 centimètres cubes, divisé directement en cinquantièmes de centimètre cube.*

Longueur totale..........................	$19^{cm},8$
Longueur de la graduation................	15^{cm}

Le tube est pourvu d'un entonnoir cylindrique, long de 3^{cm} environ, analogue au précédent (*fig.* 5).

La division commence à $0^{cm},02$ de l'origine (partie bouchée).

On évalue aisément à la loupe le cinq-centième de centimètre cube.

L'erreur maximum de la graduation a été trouvée, par vérification directe, égale à $0^{cc},003$; l'erreur moyenne, un peu supérieure à un millième de centimètre cube.

La même méthode peut être appliquée aux tubes de toute capacité; mais elle est surtout commode pour les tubes des dimensions susdites. Avec de tels tubes, on exécute avec promptitude et sécurité les analyses des gaz

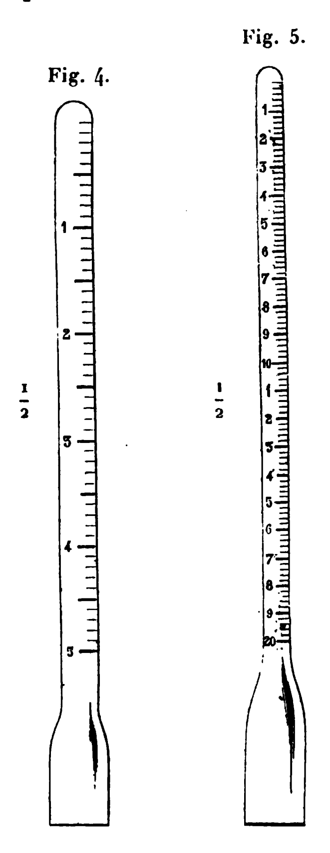


Fig. 4.

Fig. 5.

à $\frac{1}{500}$ près [1], en opérant sur 10^{cc} de gaz et même sur 2^{cc}, c'est-à-dire sur des poids totaux de quelques milligrammes; le dosage pouvant être fait à deux ou trois millièmes de milligramme, quantité que les balances de laboratoire ne sauraient atteindre. Je rappellerai à cet égard mes nom-

---

[1] Voir le *Traité d'analyse des gaz* de M. Ogier, mon élève, publié dans l'*Encyclopédie chimique,* chez Dunod.

breuses analyses sur les carbures d'hydrogène (1857-1869) et les expériences ingénieuses sur les fonctions des végétaux exécutées par M. Timiriaseff, qui a travaillé autrefois dans mon laboratoire. Le procédé actuel permet d'établir et de vérifier avec toute sécurité la graduation des instruments employés dans des analyses aussi délicates.

SUR LES TENSIONS DE VAPEUR DU CYANOGÈNE LIQUIDE;

Par MM. J. CHAPPUIS et Ch. RIVIÈRE.

Le cyanogène étant un des gaz les plus faciles à liquéfier, sa tension de vapeur semble devoir être bien facile à mesurer ; Bunsen, Faraday et Hofmann ont publié des Tables donnant ces tensions pour des températures comprises entre — 21° et + 39°,4.

On est frappé, en représentant graphiquement les résultats obtenus par chacun de ces observateurs, des irrégularités qu'on observe sur chaque courbe, et surtout des écarts qu'elles présentent entre elles. Pour en citer un exemple, les trois Tables qui concordent à peu près dans les environs de — 20° indiquent à 0° et à + 20° les tensions suivantes :

	0°.	+ 20°.
	atm	atm
D'après Faraday.........	2,37	4,36
» Bunsen.........	2,70	5,00
» Hofmann........	1,50	4,00

Faraday ([1]) dit avoir obtenu en différentes occasions des résultats fort variables, malgré la pureté apparente de la matière, et ne donne que les nombres auxquels il croit pouvoir accorder quelque confiance.

Bunsen ([2]) a étudié, en même temps que le cyanogène,

([1]) Faraday, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV.
([2]) Bunsen, *Annales de Poggendorff*, t. XLVI.

l'acide sulfureux et le gaz ammoniac, et il a trouvé pour ces deux derniers corps des tensions de beaucoup supérieures à celles qui furent ensuite obtenues par Regnault ; il est à croire que les indications de son manomètre le conduisaient toujours à des évaluations de pression trop élevées.

Quant au résultat trouvé à 0° par Hofmann, il est manifestement erroné.

En étudiant la compressibilité du cyanogène, nous avons été conduits à mesurer quelques tensions maxima de ce gaz entre sa température d'ébullition normale et + 15°. Les soins que nous avons apportés à sa préparation et au remplissage des appareils, l'emploi d'un bon manomètre à air libre et enfin la régularité même de la courbe sur laquelle se placent nos résultats nous semblent devoir inspirer quelque confiance pour les nombres que nous publions.

Nous avons indiqué, dans un précédent Mémoire [1], comment le cyanogène, préalablement liquéfié et même solidifié, était introduit dans l'appareil manométrique. Après avoir, à une température déterminée, étudié la compressibilité du gaz, on augmentait la pression jusqu'à ce qu'on vît, au-dessus du mercure, se former une couche liquide et, l'équilibre établi, on mesurait la tension maxima.

Une partie du cyanogène préparé à l'état liquide fut employé à la détermination directe de la température d'ébullition sous la pression de l'atmosphère.

Ces expériences nous ont permis de dresser le Tableau suivant, qui les résume :

Températures.	Tensions maxima.
°	cm
— 20,4	76,08
0	180
5	215
10	257
15	307

[1] Même volume, p. 5.

M. Bertrand [1] a fait connaître une formule qui représente très exactement les tensions maxima des vapeurs pour tous les liquides et à toutes les températures; il a bien voulu appeler lui-même l'attention sur l'accord remarquable qui existe entre les nombres résultant de nos expériences et ceux que l'on peut déduire de sa formule.

En acceptant en effet les deux mesures extrêmes relatives aux températures $-20°,4$ ($T = 252,6$) et $+15°$ ($T = 288$), on peut déterminer les constantes de la formule, ce qui donne

$$P = G\left(\frac{T - 47,283}{T}\right)^{50}$$

et

$$\log G = 7,3814321$$

ou bien

$$P = G'\left(\frac{T - 25,923}{T}\right)^{100}$$

avec

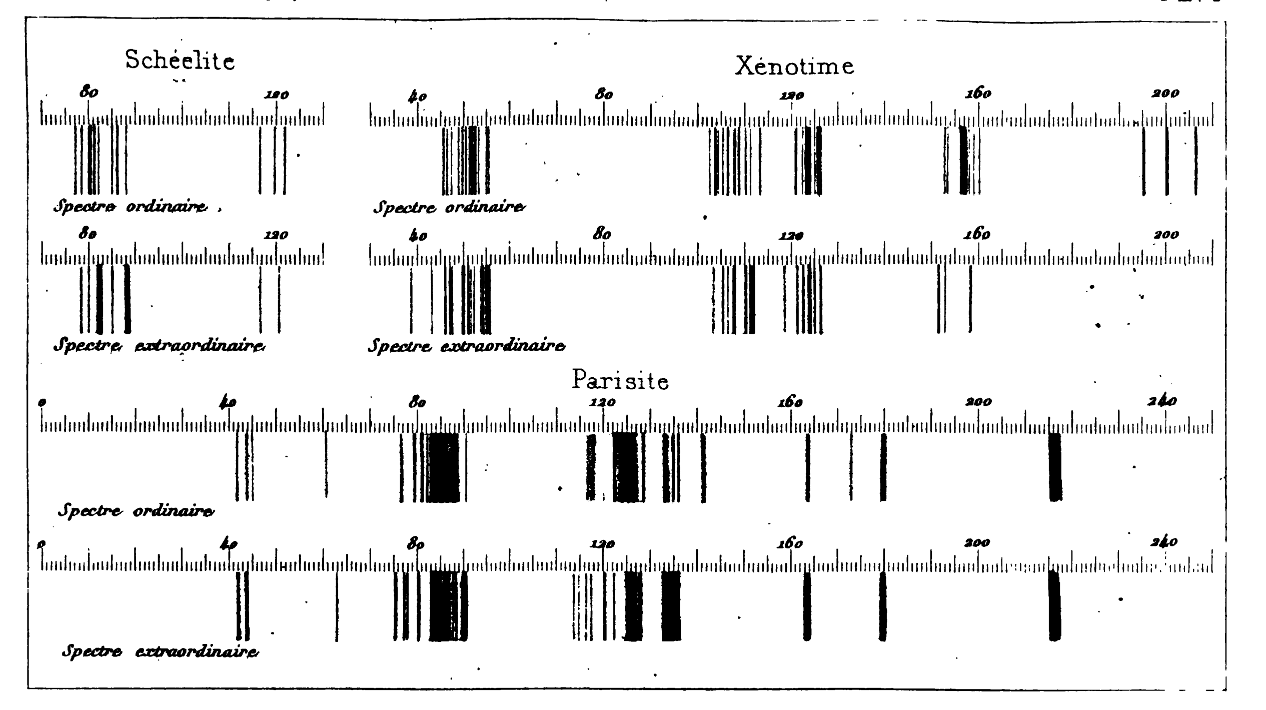
$$\log G' = 7,5835612.$$

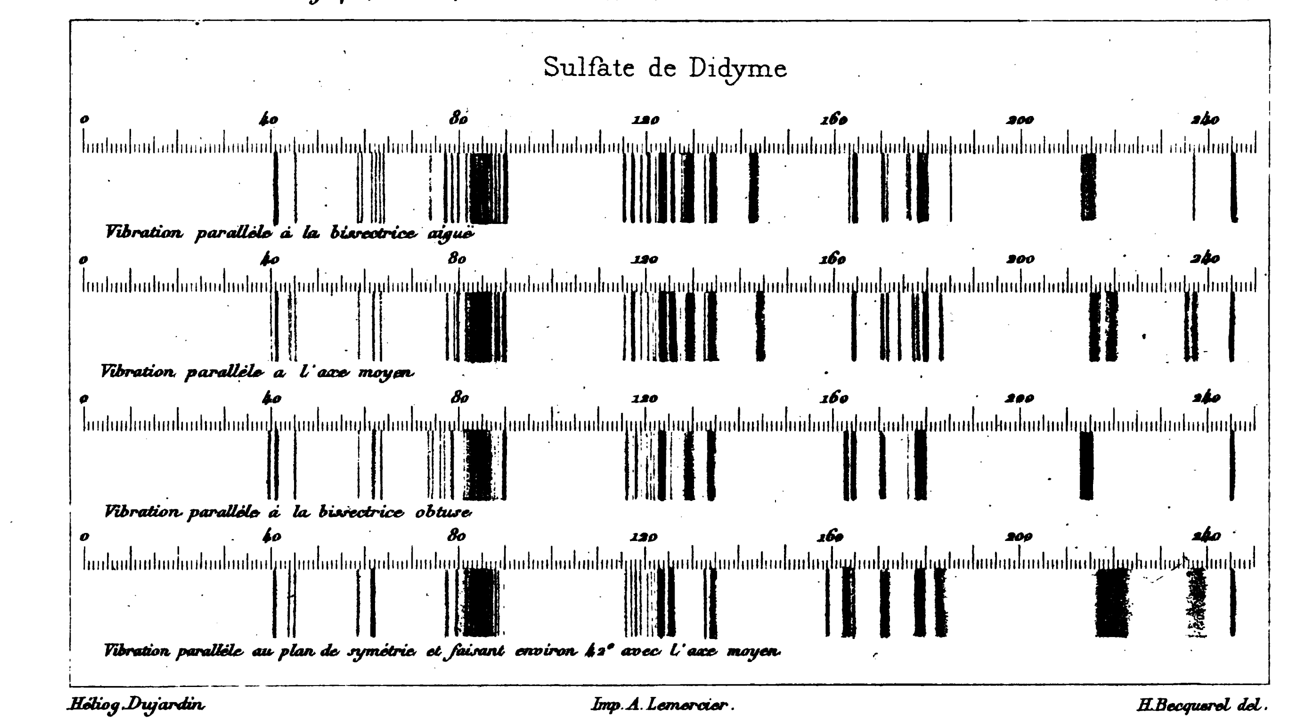
Ces deux formules, malgré l'écart de leurs coefficients, s'accordent sensiblement entre certaines limites; on s'en est servi pour dresser le Tableau de comparaison qui suit :

	Pressions.		
		calculées.	
Températures.	mesurées.	1re formule.	2e formule.
°			
— 20,4	76,08	76,08	76,08
0	180	178,45	178,04
5	215	215,16	214,90
10	257	258,02	257,78
15	307	307,00	307,00

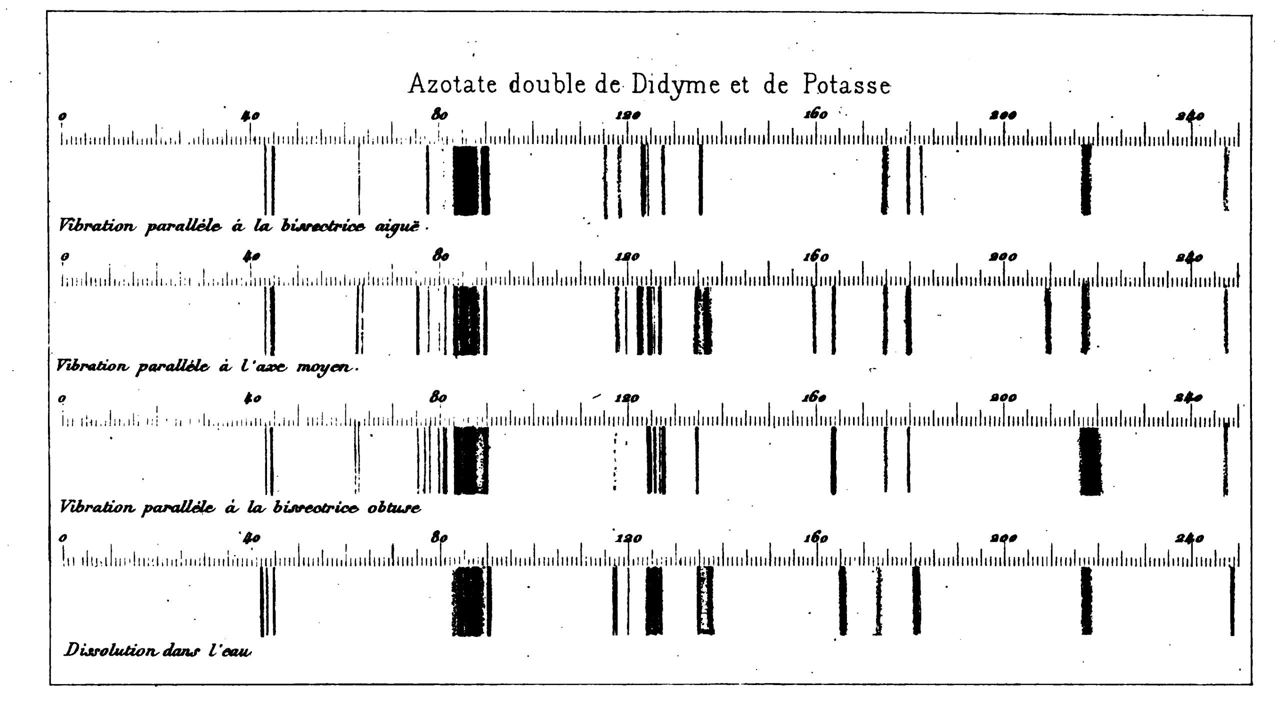
Les courbes représentatives des deux formules et la courbe des tensions de vapeur que nous avons construite se superposent donc d'une façon très satisfaisante.

(1) BERTRAND, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1569; 1887.


Scheelite
80
120
Spectre ordinaire
80
120
Spectre extraordinaire
Xénotime
40
80
120
160
200
Spectre ordinaire
40
80
120
160
200
Spectre extraordinaire
Parisite
0
40
80
120
160
200
240
Spectre ordinaire
0
40
80
120
160
200
240
Spectre extraordinaire

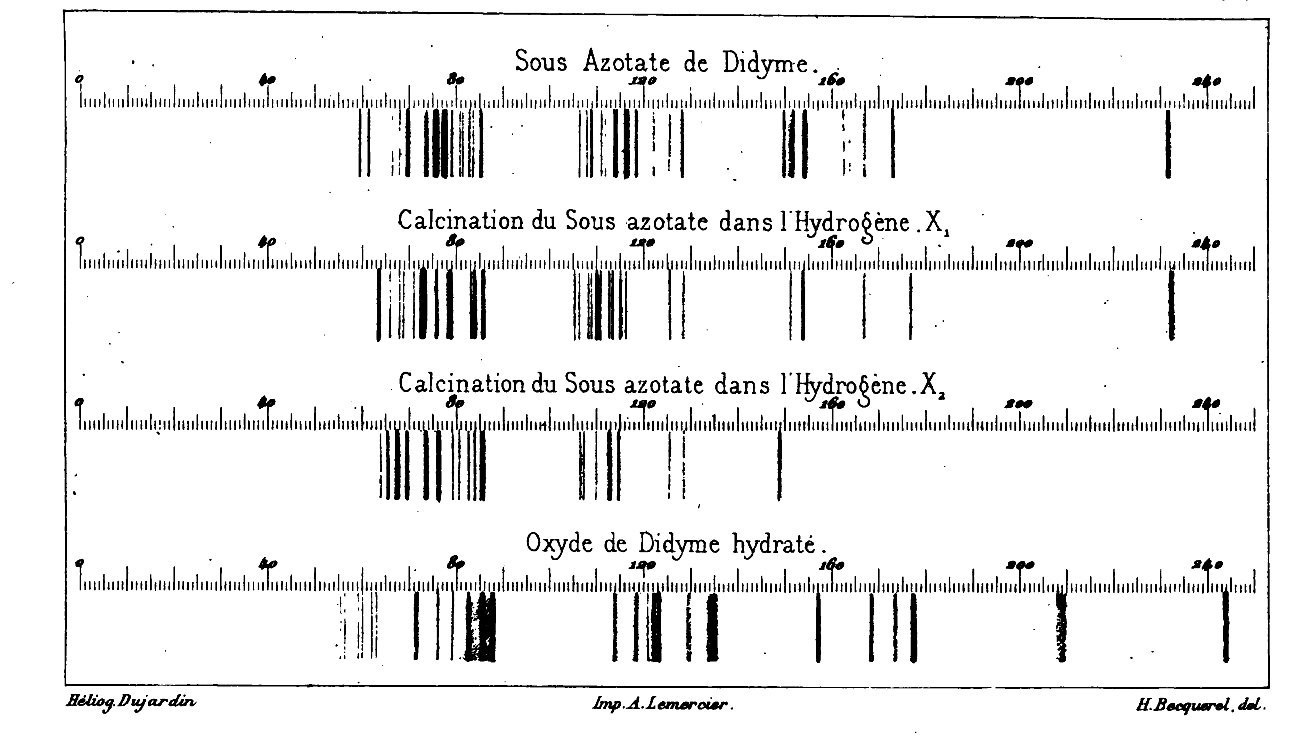


Héliog. Dujardin. Imp. A. Lemercier. H. Becquerel del.


Azotate double de Didyme et de Potasse
0
40
80
120
160
200
240
Vibration parallèle à la bissectrice aiguë.
Vibration parallèle à l'axe moyen.
Vibration parallèle à la bissectrice obtuse
Dissolution dans l'eau

Annales de Chimie et de Physique, 6e Série, Tome XIV. (Juin 1888.)

Pl. IV.



Héliog. Dujardin *Imp. A. Lemercier.* *H. Becquerel, del.*

SUR LA MESURE DE LA DENSITÉ DES EAUX DE MER. CONSIDÉRATIONS SUR LE RÉGIME DES COURANTS MARINS QUI ENTOURENT L'ILE DE TERRE-NEUVE;

PAR M. J. THOULET,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

La mesure de la densité des eaux en différents points des océans possède une importance considérable. En effet, la surface des mers n'est pas de niveau; même par calme plat elle ressemble, selon l'expression aussi pittoresque que précise d'un savant hydrographe, M. Bouquet de la Grye [1], à une immense feuille de tôle mal laminée et gondolée, ici plus haute et là plus basse. M. Bouquet de la Grye a montré [2] que ces dénivellations proviennent d'une différence de poids spécifique; car, d'après le principe des vases communiquants, plus l'eau d'une mer est dense en un point et plus son niveau est bas relativement à celui d'une eau de densité plus faible et située en un autre point de la même mer. Nous n'avons pas à faire intervenir en ce moment la dénivellation due à l'attraction exercée par les masses continentales et décelée par l'observation du pendule. Quelle que soit la hauteur à laquelle s'élèvent les eaux près des rivages, et certains calculs la portent jusqu'à 157^m, elle est permanente dans l'état géologique actuel et cette constante est sans influence sur le phénomène physique d'un liquide qui coule le long de sa pente, puisqu'en réalité cette pente n'existe pas et que le profil en long irrégulier qu'on obtiendrait avec un

---

(1) BOUQUET DE LA GRYE, *Conférence faite à la Société de Géographie de Paris* en 1885. (*Gazette géographique*, 19 février 1885).

(2) BOUQUET DE LA GRYE, *Recherches sur la chloruration de l'eau de mer*. (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXV, 1882).

instrument de Géodésie, si l'on supposait la mer subitement solidifiée, se comporte physiquement comme une droite ou un arc régulier du sphéroïde terrestre. Indépendamment de cette considération, comme tout liquide coule d'un niveau supérieur à un niveau inférieur, il résulte, de la différence de densité des eaux, des courants qui parcourent l'Océan. Les causes multiples qui influenceront les courants, modifieront leur direction, augmenteront ou diminueront leur vitesse, seront donc, en général, celles qui apporteront un changement dans la densité de leurs eaux. Si l'on connaissait à un moment donné le poids spécifique des eaux en divers points d'une mer, on serait en mesure de tracer, ainsi que M. Bouquet de la Grye en a donné une ébauche ([1]), le relief de la surface de cette mer au moment considéré, par un procédé graphique quelconque absolument comme une série d'observations barométriques permet de dessiner par courbes d'égal niveau l'orographie d'une contrée terrestre. La seule différence est que cette sorte d'orographie marine est variable d'une époque à une autre, tandis que, abstraction faite des modifications sans cesse apportées par l'érosion aux roches qui composent une montagne, le relief de celle-ci reste constant ou du moins ne varie qu'avec une excessive lenteur. S'il est difficile d'avoir les valeurs de la densité de l'eau à un même instant en un nombre considérable de points d'une même mer, on obtiendra une première approximation en groupant par mois ou par saison le résultat des mesures exécutées dans une région par différents observateurs, pourvu qu'elles soient comparables entre elles, et l'on aura ainsi une représentation de la surface océanique moyenne pendant ce mois ou cette saison. Le lieutenant de vaisseau Brault, dont la Science déplore la perte prématurée, a opéré d'une façon analogue

([1]) Bouquet de la Grye, *loc. cit.*, p. 42.

lorsqu'il a dressé ses belles cartes relatives au régime des vents dans l'Atlantique nord.

Le poids spécifique de l'eau, à un instant déterminé, se compose de deux facteurs qui agissent concurremment pour créer la densité telle qu'elle existe actuellement et, par suite, établir ces conditions de niveau de l'eau en des points différents et donner lieu à toutes les conséquences de mouvement qui en résultent. Ces deux éléments sont la température et la proportion de sel ou salinité. Quand la température augmente, l'eau se dilate et devient plus légère sous un même volume, tandis que, si la salure augmente, l'eau devient plus lourde. L'eau ayant en A une densité D inférieure à la densité D' qu'elle possède en B est forcément en A à un niveau plus élevé qu'en B et par conséquent elle coule de A en B en suivant la pente avec une vitesse fonction de la différence de niveau et elle produit ainsi un courant. Il importe peu, au moins pour le but que nous cherchons à atteindre, de savoir quelle est la part prise isolément par la température ou par la salure dans ce total qui est la densité ; la température et la salure, qui sont fournies ensemble par l'observation sous le nom de *densité*, me semblent absolument inséparables l'une de l'autre.

La plupart des auteurs, pour étudier les courants, se bornent à faire intervenir la température ; ils paraissent méconnaître cet axiome que, dans une question d'équilibre, tout dépend de la densité et que la densité ne dépend pas de la température seule. Une eau très chaude et très salée est beaucoup plus lourde qu'une eau très froide et très peu salée et, et en les supposant en communication l'une avec l'autre, le courant se fera, non pas de l'eau chaude vers l'eau froide, mais de la froide vers la chaude ; s'il s'opère une stratification, l'eau chaude descendra par-dessous l'eau froide. La considération unique de la salinité est tout aussi insuffisante, car 1^{lit} d'eau très salée, à la

température fixe *t* à laquelle on est forcé de réduire les observations par le calcul, sera moins lourd qu'un litre d'eau peu salée, après réduction à la même température *t*, si l'eau très salée, *in situ*, est en même temps très chaude, tandis que l'eau peu salée est très froide. Si l'on fait intervenir à la fois la température et la salinité, on a en réalité la densité, et ce n'est pas la peine de rétablir, après une grande quantité de calculs, ce qui s'obtient d'un seul coup. Quant à la manière de prendre la densité, on peut ne pas être d'accord pour le procédé et préférer tel ou tel instrument; mais, quel que soit l'instrument, les raisonnements sont basés sur le poids de l'eau, c'est-à-dire sur sa densité et, par conséquent, il faut obtenir cette caractéristique physique. Sans nier l'importance qu'il peut y avoir à connaître la teneur exacte en sel du litre d'eau de mer pour parvenir, grâce à cette donnée, à résoudre certains problèmes de physique du globe ou d'histoire naturelle, nous nous bornons ici à exprimer cette conviction que, prises isolément, la salure et la température qui agissent en sens inverse l'une de l'autre, loin de nous éclairer sur l'économie générale des courants marins, ne peuvent que nous masquer les lois du phénomène.

Avant d'exposer les procédés dont j'ai fait usage pour mesurer la densité de l'eau de mer au cours d'une campagne accomplie par moi, pendant l'été de 1886, à bord de la frégate *la Clorinde,* commandée par M. le capitaine de vaisseau Leclerc, de Lorient à l'île de Saint-Pierre, autour de Terre-Neuve et de Sydney (Cap Breton) à Brest, il ne me paraît pas inutile de décrire les appareils employés pour le même but dans quelques expéditions scientifiques maritimes.

Pour prendre la densité d'un liquide, les physiciens, dans leur laboratoire, emploient la méthode dite du *flacon,* qui consiste à remplir, avec ce liquide, un vase de

capacité déterminée, à une température connue, à peser avec toutes les corrections nécessaires, puis à comparer le poids trouvé à celui d'un même volume d'eau distillée à la température de + 4°. Ce procédé est inapplicable à bord d'un vaisseau à cause des mouvements de roulis et de tangage. On est donc obligé de se servir des aréomètres, dont la précision est beaucoup plus grande qu'on ne serait tenté de le croire et qui peuvent être employés par tous les temps. La plupart des explorateurs ont eu recours à cet instrument, en ayant soin de faire subir certaines corrections aux résultats fournis par lui. Nous verrons que l'aréomètre du *Challenger* indiquait par un déplacement de 1^{mm} une différence de densité de 0,00005, et celui de l'expédition norvégienne une différence de 0,00002 par un déplacement de $1^{mm},5$; je doute qu'il soit possible de mieux faire avec un flacon de Regnault dans un laboratoire. Il est vrai que les aréomètres exigent un volume de liquide considérable; mais, à la mer, l'eau ne manque pas et, en outre, plus on en prend une grande quantité et plus sa température a de chances d'être obtenue exactement et de ne point varier pendant l'expérience. Si le pycnomètre contient beaucoup d'eau, on aura son poids avec une plus grande approximation; mais il faudra appliquer une foule de corrections, coefficient de dilatation du verre, réduction des pesées, essayer de tenir compte de phénomènes accessoires accumulant les chances d'erreur et qui rendront douteuse l'exactitude apparente obtenue. Si le flacon est petit, la moindre incertitude de pesée influencera d'une forte quantité le résultat définitif. Les calculs donneront toujours autant de décimales qu'on le désirera et cependant, quel physicien habitué à manier des instruments de verre ou de métal, des outils matériels, n'ignorant pas la limite obligée de leur sensibilité, se fera illusion sur une virgule suivie de trop nombreux chiffres caractéristiques ?

Dans le travail qui suit, nous appelons densité d'un liquide le rapport de la masse de ce liquide à la masse d'un égal volume d'eau distillée à la température de + 4° et, en faisant usage du système métrique, comme le poids de l'unité de volume, litre ou centimètre cube d'eau distillée à + 4° est de 1000^{gr} ou de 1^{gr}, la densité de l'eau de mer sera le poids en grammes de 1^{lit} ou de 1^{dc} de cette eau de mer dans les conditions de température de l'échantillon, au moment où il a été recueilli en place.

Cette définition si simple de la densité absolue, conforme à l'usage adopté en Physique, a été compliquée par la plupart des savants qui se sont occupés de la physique de la mer. Dans les Mémoires du *Challenger,* le mot *poids spécifique* signifie le rapport de la densité de l'eau de mer à 15°,56 C. = 60°F. à l'eau distillée à + 4°. Le *Meteorological Office* anglais ramène par un calcul l'échantillon de l'eau qui possède réellement une température quelconque *t* à occuper le volume qu'il aurait à la température de 15°,56 et il le compare alors à l'eau distillée à 15°,56. Le Dr John Gibson, dans son *Report on the water of the Moray Firth* (1), appelle *poids spécifique* le rapport du poids de l'eau étudiée, ramenée à 0°, au poids de l'eau distillée à 0°. A bord du *Drache,* navire allemand qui a exploré en 1884 la mer du Nord, le même mot signifie le rapport de la densité de l'eau de mer ramenée à 17°,5 à l'eau distillée à 17°,5. De plus, les Allemands nomment poids spécifique absolu le rapport de la densité de l'eau de mer à sa température actuelle, quand on l'a recueillie en place, à la densité de l'eau distillée à 17°,5. Cette confusion, loin d'offrir le moindre avantage, ne possède que des inconvénients, car, outre l'ambiguïté qu'elle jette dans l'interprétation d'un chiffre cité

(1) *Recent physical Research in the North Sea,* by Hugh Robert Mill (*The Scottish geographical Magazine,* vol. III, p. 386).

par un auteur, elle oblige, pour traduire une expérience, à de longs calculs dont l'exactitude physique n'est le plus souvent qu'approchée, puisqu'ils se basent sur la valeur du coefficient de dilatation de l'eau de mer, coefficient lui-même variable avec la densité de l'échantillon.

Aréomètre du Challenger. — L'instrument [1] est un aréomètre à volume variable et à poids variable entre certaines limites; il est en verre; sa tige cylindrique possède un diamètre d'environ $0^m,003$ et une longueur de $0^m,10$ à $0^m,12$; le volume de sa portion renflée est de 150^{cc}. Pour le graduer, l'aréomètre étant terminé, sauf à l'extrémité supérieure de sa tige qui, au lieu d'être scellée, demeurait légèrement évasée en forme d'entonnoir, on le plongeait dans de l'eau distillée à 16° et l'on y ajoutait du mercure jusqu'à affleurement de l'extrémité inférieure de la tige. On introduisait alors dans celle-ci une échelle en papier, longue de $0^m,10$ et divisée en millimètres, puis on procédait au calibrage en plaçant des poids dont chacun pesait respectivement $0^{gr},1$ sur le haut de la tige et en notant la dépression correspondante sur l'échelle. Toute tige à calibrage défectueux était immédiatement rejetée. Dans l'instrument employé, le volume de $0^m,001$ était de $0^{cc},00865$. On scellait au chalumeau l'extrémité supérieure de la tige.

L'aréomètre pesait dans l'air $160^{gr},0405$ et dans le vide $160^{gr},2128$; plongé dans un liquide, le poids véritable du volume de ce liquide déplacé est égal au poids de l'aréomètre dans le vide, moins le poids du volume d'air déplacé par la portion de l'instrument s'élevant au-dessus du niveau du liquide. Dans l'instrument actuel, le volume maximum de l'air déplacé ne dépassait pas 1^{cc}, pesant environ $0^{gr},0012$; par conséquent l'erreur maximum due à cette cause était la même que celle provenant d'une erreur

(1) *Report on the specific gravity of samples of Ocean water*, by J. Y. Buchanan, p. 2 (*Report on the scientific results of the voyage of H. M. S.* Challenger *during the years* 1873-76. *Physics and Chemistry*, vol. I).



du dixième d'une division de l'échelle sur la tige de l'aréomètre. Comme il n'est pas possible de faire de lecture certaine à moins d'une demi-division, on est en droit d'omettre toute correction relative à l'air déplacé. Le poids de l'aréomètre sera donc considéré comme constant et égal à 160gr,2128. Il reste maintenant à évaluer l'erreur due au changement de volume éprouvé par l'instrument en conséquence des variations de la température.

En déterminant le volume de l'aréomètre à diverses températures, on ne prenait en considération que le corps de l'instrument; on négligeait la tige, parce qu'elle est immergée sur une étendue variable dans chaque expérience et qu'en outre, même complètement plongée dans l'eau, son volume est si petit qu'on peut en négliger les variations.

Le coefficient de dilatation était déterminé en faisant flotter l'instrument dans l'eau distillée à diverses températures et en observant le déplacement du point d'affleurement. Pour l'eau à des températures inférieures à 15°, on chargeait l'aréomètre d'un petit plateau en laiton susceptible de s'adapter au sommet de la tige et pesant 0gr,836. On construisait ainsi expérimentalement une courbe qui était une ligne droite et donnait pour coefficient de dilatation du corps de l'aréomètre la valeur 0,0000285.

Le volume du corps de l'aréomètre jusqu'à la première division marquée 100, à la base de la tige, étant 160cc,277 à 0° et le volume moyen de chaque division de cette tige étant 0cc,00865, on a construit une table donnant le volume immergé lorsque l'aréomètre affleure à chacune des divisions dans un liquide à 0°. Si la température du liquide n'est point 0°, il faut corriger le volume obtenu en fonction du coefficient de dilatation. Une table fournit ces corrections pour toutes les températures comprises entre 0° et 30°. En définitive, l'appareil étant calibré, on dresse expérimentalement trois tables; la première donne les volumes du corps de l'instrument à diverses tempéra-

tures, la seconde le volume immergé de l'aréomètre à la température de 0° pour chaque division de l'échelle contenue dans la tige, enfin la troisième indique la correction à ajouter au volume immergé de l'aréomètre, trouvé dans la seconde table, pour chaque degré C. depuis 1° jusqu'à 30°. On obtient ainsi le volume de l'eau déplacée par l'instrument à une température quelconque. L'aréomètre employé par M. Buchanan accusait toute densité comprise entre 0,99914 et 0,99384. Mais cet intervalle, suffisant pour les eaux de toutes les mers si elles étaient à une température constante, est rendu insuffisant par la variation de température de celles-ci. Pour rendre possible, au moyen de l'aréomètre décrit précédemment, l'observation de toutes les densités, depuis celle de l'eau distillée jusqu'à celle de la plus dense des eaux de mer, on emploie le petit plateau de laiton s'adaptant au sommet de la tige. Comme il pèse $0^{gr},836$, l'instrument flottant seul dans l'eau distillée à 16° et marquant environ 97^{mm} à son point d'affleurement enfonçait jusqu'au voisinage de 1^{mm} lorsqu'il était chargé du plateau. On prépara ensuite une série de six poids dont chacun était, autant que possible, un multiple simple du poids du plateau; il n'était pas toutefois absolument nécessaire qu'ils fussent tous des multiples exacts; on se contentait de les amener approximativement au poids désiré et on les pesait alors exactement sur une balance. Ceux de l'aréomètre de M. Buchanan, à bord du *Challenger,* pesaient respectivement en grammes 0,8560, 1,6010, 2,4225, 3,2145, 4,0710 et 4,8245. On augmentait ainsi, par l'addition de ces poids, le champ de l'instrument qui, seul, indiquait des densités de 0,99914 à 0,99384, correspondant à une variation de 0,0053 et qui, chargé successivement du plateau, du plateau et du premier, ou du deuxième, ou du troisième, etc. des six poids supplémentaires, prenait un champ double, triple, ..., huit fois aussi considérable, en résumé pou-

vait indiquer des densités variant de 0,99384 à 1,03624.

Pour opérer avec cet aréomètre, on versait l'eau dont on avait pris la température au dixième de degré dans une éprouvette d'environ 1[lit] de capacité; on y plongeait l'instrument chargé, selon le besoin, de son plateau et du poids supplémentaire convenable, puis on constatait l'affleurement. Afin de soustraire le système à l'influence du roulis et du tangage, l'éprouvette était portée sur un plateau suspendu par un crochet au plafond de la chambre.

A des températures basses (au-dessous de 10° ou 12°), un dixième de degré n'a aucune influence sensible sur la valeur de la densité, mais à de hautes températures (25° à 30°), communes dans les mers voisines de l'équateur, une différence de 0°,1 cause une différence de trois à quatre unités de l'ordre de la cinquième décimale. M. Buchanan mesurait la température au moment où il recueillait l'eau, conservait son échantillon pendant une nuit entière pour lui laisser le temps d'acquérir la température de l'atmosphère, prenait alors la densité avec cinq décimales et terminait en faisant par le calcul des corrections nécessaires.

Les tables contenues dans le Rapport de M. Buchanan portent treize colonnes intitulées:

Numéro d'ordre.		
Date.		
Position..................	Latitude,	
	Longitude.	
Profondeur D en brasses du point où l'échantillon a été recueilli.		
Température de l'eau.......	T, à la profondeur D,	
	t, pendant l'observation.	
Aréomètre.................	Numéro de l'instrument,	
	Lecture R.	
Poids spécifique (rapporté à l'eau distillée à + 4°).....	réduit à sa valeur	S_t observé à t°,
		$S_{15,56}$ observé à 15,56,
		S_T observé à T°.

Aréomètres allemands. — Ces aréomètres sont construits sous le contrôle de la Commission d'études scienti-

fiques des mers allemandes à Kiel [1]. La série complète comprend cinq instruments contenus, ainsi qu'une éprouvette et un thermomètre, dans une solide boîte en bois doublée en peau de daim qui permet aux instruments de supporter des chocs assez rudes sans risquer d'être brisés. Ils sont accompagnés d'une attestation officielle signée du professeur Karsten, qui constate leur erreur. Dans la série que je possède, cette erreur est de 0,0002.

L'éprouvette en verre a une hauteur de $0^m,345$ et un diamètre de $0^m,055$; remplie jusqu'au bord, elle cube environ 635^{cc}, mais, en expérience, on ne la remplit guère que de 500^{cc} à 550^{cc} d'eau.

Le thermomètre dont la tige est contenue dans un tube de verre plus large, et dont l'échelle est marquée sur une bande de papier intérieure, est divisé en cinquièmes de degré C. de -8° à $+45^\circ$. Chaque cinquième de degré possède une longueur de $0^m,6$ environ.

Les aréomètres en verre ont la forme ordinaire; la boule inférieure, d'une capacité de $14^{cc},8$ environ, est lestée avec de la fine grenaille de plomb; le corps cylindrique, terminé par deux demi-ellipsoïdes, est long de 155^{mm} avec un diamètre de 30^{mm}; son volume est de $107^{cc},9$. La tige, longue de 92^{mm} avec un diamètre de $4^{mm},37$, c'est-à-dire ayant un volume de $1^{cc},372$, porte dans son intérieur une graduation sur papier, où chaque division est longue de $1^{mm},65$. Le poids total de l'instrument est de $127^{gr},9$ environ.

	Densités comprises entre	
Le premier aréomètre indique.............	1,0240 et	1,0300
Le deuxième »	1,0180	1,0250
Le troisième »	1,0120	1,0190
Le quatrième »	1,0060	1,0130
Le cinquième »	1,0000	1,0070

(1) On se procure ces aréomètres chez M. Steger, opticien à Kiel. [Voir à ce sujet un Mémoire de M. Jules de Guerne intitulé : *La Commission d'études scientifiques des mers allemandes à Kiel* (*Bulletin de la Société nationale d'Acclimatation*, avril 1887).]

Chaque division de la tige correspond à une variation de 0,0002 dans la densité.

L'indication du numéro de l'aréomètre est donnée sur une mince bande de papier flottante dans le corps de l'instrument et portant du côté opposé le nom du fabricant : Dr R. Küchler, Ilmenau in Thüringen ; les indications doivent être correctes à la température de 17°,5 C. = 14° R.

Des Tables calculées par le Dr G. Karsten permettent de ramener la densité trouvée à une température *t* à ce qu'elle serait à la température de 17°,5 et de déduire alors la teneur en sel. Ces instruments, dont la sensibilité pourrait être plus grande, sont sans doute excellents pour des observations à terre, mais le poids de la boîte, renfermant la série complète, est assez considérable, ce qui la rend quelque peu gênante à transporter et à employer à bord d'un navire. Ils ont été mis pour la première fois sous les yeux du public français à l'Exposition des Sciences géographiques de Paris en 1875 ; on s'en sert dans les stations allemandes de la Baltique et de la mer du Nord, ainsi qu'en Suède; en Norvège, en Danemark, en Hollande, en Russie, en Italie, aux États-Unis. M. de Guerne en a même introduit l'usage au laboratoire de M. Pouchet, à Concarneau et à la station agricole de Boulogne-sur-Mer, dirigée par M. le Dr Sauvage.

Aréomètres norvégiens. — Dans son Mémoire sur la quantité de sel contenue dans les mers norvégiennes [1], M. le Dr Tornöe donne les renseignements suivants relatifs aux aréomètres dont il s'est servi pendant ses voyages. Ils sont construits par le Dr Küchler, d'Ilmenau, qui fabrique les aréomètres de la Commission d'études scientifiques des mers allemandes.

Ces instruments en verre indiquent la densité de l'eau

---

(1) *Den Norske nordhavs Expedition* 1876-1878. *The norvegian North-Atlantic Expedition* 1876-1878. *Chemistry*, by Hercules Tornöe, Christiania, 1880 (en norvégien et en anglais).



de mer à $\frac{17^\circ,5}{17^\circ,5}$. L'expression *poids spécifique à* $\frac{t^\circ}{T^\circ}$ signifie le poids spécifique à t° en prenant pour unité de comparaison l'eau distillée à T°. Nous avons dit combien il serait indispensable de convenir que, désormais dans cette expression, t° sera la température de l'eau *in situ* et T° sera égal à + 4°. La série comprend cinq instruments donnant respectivement les densités de 1,0000 à 1,0070, de 1,0060 à 1,0130, de 1,0120 à 1,0190, de 1,0180 à 1,0250 et enfin de 1,0240 à 1,0310. Chaque aréomètre est gradué en divisions dont chacune possède une longueur de $1^{mm},5$ environ et correspond à une différence de densité de 0,00002. Comme il n'est pas impossible, même à bord, de lire la demi-division, on peut obtenir la cinquième décimale. L'éprouvette en verre contenant l'eau, et qu'on suspend de façon qu'elle reste verticale malgré les mouvements du vaisseau, a un diamètre intérieur triple de celui de l'aréomètre. Un thermomètre gradué en cinquièmes de degré fournit la température de l'eau.

Les corrections sont de deux sortes : on ramène d'abord la température de l'eau, au moment de l'opération, à ce qu'elle aurait été à 17°,5, considéré comme température normale, et l'on élimine ensuite l'erreur constante de l'aréomètre.

Au sujet de la première correction, qui dépend de la variation de volume éprouvée par l'eau de mer à des températures différentes, M. le D[r] Tornöe, après avoir constaté les différences existant dans les valeurs fournies par les Tables dressées par Hubbard ([1]), Ekman ([2]), Thorpe et Rücker ([3]) et Karsten ([4]), différences qui, dans certains

---

([1]) *Maury's sailing Directions*, t. I, p. 237; 1858.
([2]) *Kong. svenska Vetenskapsak. Handlingar*, t. I; 1870.
([3]) *Proc. Roy. Soc.*, t. XXIV, p. 159.
([4]) *Tafeln für Berechnung der Beobachtungen an den Küstenstationen*, u. s. w. Kiel; 1874.

cas, dépassent 0,0004 (¹), a voulu construire lui-même des Tables en déterminant, avec les précautions les plus grandes décrites en détail dans le Mémoire cité, le coefficient de dilatation de divers échantillons d'eau de mer recueillis par lui. Il arrive expérimentalement à l'équation suivante pour le volume V_t de l'eau de mer à $t°$, en représentant par 1 le volume de cette eau à 0° :

$$V_t = 1 + 0{,}000052733\,t + 0{,}0000061738\,t^2 - 0{,}0000003752\,t^3 \text{ (2)}.$$

Lorsque la température n'est pas très éloignée de la température normale, 17°,5, ces corrections ne s'appliquent rigoureusement qu'à une eau de mer ayant un poids spécifique d'environ 1,027; elles peuvent toutefois, d'après M. le Dr Tornöe, être également adoptées sans erreur sensible pour des échantillons d'eau dont le poids spécifique diffère considérablement de cette valeur. Mais l'auteur reconnaît que, lorsque la température, au moment de la lecture de la densité, est éloignée de 17°,5, l'intervalle pour lequel on est en droit d'appliquer les corrections est assez limité.

L'erreur constante de chaque instrument a été ensuite déterminée expérimentalement en comparant la lecture fournie par l'aréomètre dans une eau de mer maintenue à la température de 17°,5 et la densité de cette eau prise directement par la méthode du flacon.

(¹) Ces différences n'ont rien de surprenant; en effet, le coefficient de dilatation d'une eau de mer varie avec sa densité à une température déterminée; or chaque expérimentateur a pris comme type une eau de densité différente. La précision de l'équation, dans laquelle la première décimale caractéristique occupe le cinquième rang dans le second terme, le sixième dans le troisième terme, me paraît plus mathématique que physique.

(²) Il est intéressant de noter que M. le Dr Tornöe, en appliquant cette équation, trouve que la densité maximum d'une eau de mer ayant une pesanteur spécifique de 1,02707, à $\frac{15°}{15°}$, correspond à la température de −4°,45. D'après la formule déduite par A. Wackerbarth des observations d'Ekman, cette température serait −4°,04.

Les Tableaux dressés par M. Tornöe, et qui donnent les densités avec quatre décimales obtenues en forçant la quatrième décimale si la cinquième dépasse 5, portent les divisions suivantes :

Numéro d'ordre.
Numéro de la station.
Latitude.
Longitude (de Greenwich).
Profondeur à laquelle l'échantillon a été recueilli en brasses (fathoms) et en mètres.
Poids spécifique lu.
Température lue, en place.
Poids spécifique à $\frac{17^\circ{,}5}{17^\circ{,}5}$ et à $\frac{t^\circ}{4^\circ}$.
Proportion du chlore.
Quantité de sel marin d'après l'aréomètre et d'après la proportion de chlore.

Aréomètre employé dans la marine de l'État française. — A bord des vaisseaux de guerre français, les timoniers sont chargés de prendre, à intervalles réguliers, la densité de l'eau de mer. Je me suis procuré l'un des aréomètres du type employé chez M. Iseli, opticien à Paris, qui les fabrique.

L'instrument est en verre; la boule, oblongue, de 25^{mm} de hauteur, est lestée au mercure; le corps cylindrique, terminé par deux calottes en demi-ellipsoïdes, offre une hauteur de 70^{mm} sur un diamètre de 19^{mm}; la tige aplatie, haute de 123^{mm}, large de $4^{mm},45$ et épaisse de $1^{mm},6$, contient une échelle sur papier, marquée des deux côtés de 34 divisions numérotées 0, 1, 2, 3, de dix en dix, le chiffre 0 étant près du sommet. Entre ces dixièmes divisions, celles qui portent les divisions 0,1, 0,4, 0,6, 0,9 sont indiquées par un point, la division 0,5 par un trait allongé, les autres par un trait plus court. Chaque division, longue de $3^{mm},43$, correspond à une différence de densité de 0,01. La boule cube $1^{cc},3$, le corps $17^{cc},8$, la tige



$0^{cc},88$; le poids total est de $20^{gr},4$ environ. L'aréomètre indique par conséquent les densités comprises entre 1,00 et 1,34, mais sa sensibilité est insuffisante pour des recherches scientifiques exactes.

Aréomètre employé à bord de la Clorinde *en* 1886. — Au moment de mon départ pour Terre-Neuve, à bord de la *Clorinde*, M. le Dr Tornöe, alors à Paris, voulut bien se charger de surveiller la construction, chez MM. Alvergniat, des aréomètres que j'allais emporter, afin qu'ils fussent, anssi exactement que possible, conformes aux types dont il s'était lui-même servi et qui ont été décrits précédemment. Il a, en outre, eu l'extrême obligeance de les comparer à ses étalons.

L'instrument est en verre; la boule contenant le lest de mercure a une hauteur de 42^{mm}, une largeur maximum de 27^{mm} et un volume de $12^{cc},9$. Le corps est un cylindre de 110^{mm} de hauteur sur 31^{mm} de largeur, terminé à chacune des extrémités par une portion en forme de demi-ellipsoïde ayant même section, sur une hauteur de 15^{mm} et un volume de $97^{cc},9$. La tige cylindrique portant l'échelle sur papier est longue de 121^{mm}; son diamètre est de $3^{mm},9$ et son volume de $1^{cc},44$. Le poids total est de $113^{gr},8$ environ. L'échelle porte des divisions équidistantes dont chacune mesure $0^{mm},873$ et correspond à une différence de densité de 0,0001. Je possédais deux de ces aréomètres, l'un gradué de 1,0150 à 1,0260 et l'autre de 1,0230 à 1,0350. On obtient donc directement la quatrième décimale. Les valeurs sont marquées de dix en dix par un trait long accompagné de quatre chiffres, c'est-à-dire chaque fois que la troisième décimale varie; chaque cinquième division est indiquée par une ligne rouge, les autres par des lignes noires alternativement courtes et longues. Ces instruments sont à la température de $17^{o},5$; en d'autres termes, ils doivent donner la densité de l'eau expérimentée rapportée à la densité de l'eau distillée à $17^{o},5$,



lorsque cette eau expérimentée est elle-même à 17°,5. L'eau de mer, après qu'on en a noté la température au dixième de degré, est versée dans une éprouvette en verre haute de 37^{cm}, d'un diamètre de $6^{cm},5$ cubant environ 1230^{cc} et qui est entourée par un réseau de cordelettes se réunissant en deux brins plus longs servant à la suspension. C'est à l'aide de ces instruments, dont les indications ont été corrigées ainsi qu'il sera dit plus loin, que j'ai mesuré les diverses densités des eaux de mer pendant le cours de mon voyage.

Corrections. — Nous avons essayé précédemment d'établir que les courants marins, avec tous les caractères de direction, de volume, de vitesse qu'ils possèdent, dépendent uniquement de la densité des eaux qui les constituent. Cette densité, c'est-à-dire le poids actuel du litre d'eau au point et au moment même où l'on observe le courant, est une fonction complexe de la température et de la teneur en sel. Ces deux données sont inséparables; quoique, isolément, elles agissent en sens inverse l'une de l'autre, leur somme algébrique fixe la densité actuelle de l'eau, c'est-à-dire l'élévation de son niveau par rapport à une autre eau en communication et de densité différente. Nous sommes ainsi amenés à supprimer toute réduction à une température normale quelconque, aussi bien celle de 15°,56 choisie par le *Challenger* que celle de 17°,5 choisie par l'expédition norvégienne. Je ne demande à l'instrument que de m'aider à répondre, au prix des moindres corrections possibles, à cette question : « Quel est, en ce moment, le poids en grammes par unité de volume, litre ou centimètre cube, de l'eau sur laquelle flotte le navire? » La graduation d'un aréomètre pourra donc être absolument arbitraire, la seule précaution à prendre étant que les intervalles des divisions soient suffisamment écartés et la tige suffisamment fine pour donner aux observations la sensibilité convenable.

En revanche, s'il importe de constater uniquement la densité actuelle d'une eau sans se préoccuper de la température, il n'en est pas moins vrai que l'instrument plongé dans l'eau, et prenant par conséquent la température de celle-ci, ne fournira une concordance entre la densité qu'il marque sur son échelle et la densité réelle que pour une seule température. Il indique en effet par son affleurement le poids du volume d'eau déplacé par son propre volume jusqu'au point d'affleurement. Or ce dernier varie avec la température possédée au moment de l'expérience, température qui est précisément celle de l'eau qui le baigne et qu'il faut, par suite, mesurer et prendre en considération. Si l'aréomètre possède une température supérieure, il se dilate, occupe un volume plus considérable, son point d'affleurement s'abaisse et il indique une densité trop forte. L'effet inverse se produit si sa température est inférieure. La dilatation de l'aréomètre est variable avec la qualité du verre, le travail subi par lui et diverses circonstances dont il est impossible de tenir exactement compte. C'est pour cette raison que la manière la plus simple d'opérer me paraît être d'agir empiriquement et de déterminer expérimentalement pour chaque instrument l'influence de la température. On le voit, je ne m'inquiète point de la température de l'eau, je ne considère que la température de l'instrument, qui est, il est vrai, la même que celle de l'eau au sein de laquelle il est immergé.

Dans ce but, je prépare une dissolution de sel marin suffisamment concentrée pour que l'aréomètre y enfonce jusque vers la moitié de sa graduation. Je pourrais prendre n'importe quel autre sel, puisque je ne cherche pas le coefficient de dilatation de la dissolution ; je me borne à obtenir un milieu dont je connais la température et la densité réelle D au moment actuel où j'y plonge un aréomètre ayant la même température et dont, en ce moment, le point d'affleurement, quel qu'il soit, m'indique

précisément la densité D. Je remplis de cette liqueur un flacon de Regnault de capacité assez considérable afin d'augmenter la précision de l'expérience; celui dont j'ai fait usage cubait $14^{cc},6949$ à $+4^{\circ}$, et, plongeant le flacon dans un bain à température connue, en commençant par une température basse pour finir par une température élevée, j'établis chaque fois l'affleurement au repère, je pèse et je divise le poids trouvé par le poids du même volume d'eau à $+4^{\circ}$; en d'autres termes, je prends la densité exacte, par rapport à l'eau distillée à $+4^{\circ}$ de ma solution avec toutes les corrections relatives aux pesées, à la dilatation du flacon de Regnault, etc., et je trace la courbe de ces densités. En même temps, je dépose dans une chambre, tantôt froide, tantôt chaude (l'opération est beaucoup plus facile en hiver), le grand flacon contenant la solution saline type, l'éprouvette, le thermomètre et l'aréomètre. Je les y abandonne pendant plusieurs heures afin que tous les objets se trouvent rigoureusement à la même température, qui est notée. Je mesure alors la densité de la liqueur telle qu'elle est indiquée par l'aréomètre. Une série de semblables opérations renouvelées à des températures diverses me permet de tracer la nouvelle courbe des densités de la solution saline marquées par l'aréomètre.

La courbe des densités vraies comparée à cette dernière me donne le moyen de faire graphiquement les corrections relatives à la dilatation propre de l'aréomètre. En effet, j'ai tracé l'une et l'autre de ces courbes, de $+3$ à $+28$, sur un papier quadrillé où, en ordonnées, une différence de densité de 0,00005 correspond à un intervalle de 1^{mm} et où, en abscisses, le même intervalle de 1^{mm} correspond à une différence de température de $0^{\circ},1$. L'approximation graphique est donc suffisante. L'intervalle mesuré graphiquement entre les deux courbes pour chaque température m'a permis de dresser le Tableau ci-joint pour les deux aréomètres qui m'ont servi pendant la campagne.

Températures.	Aréomètres n° 3. 1,0230-1,0350.	Aréomètres n° 2. 1,0150-1,0260.
3°,0	—0,0006	—0,0004
4,0	6	4
5,0	—0,0007	—0,0005
6,0	7	5
7,0	—0,0008	—0,0006
8,0	8	6
9,0	—0,0009	6
10,0	9	—0,0007
11,0	—0,0010	7
12,0	10	—0,0008
13,0	—0,0011	8
14,0	11	—0,0009
15,0	11	9
16,0	—0,0012	9
17,0	12	—0,0010
18,0	—0,0013	10
19,0	13	—0,0011
20,0	—0,0014	11
21,0	14	—0,0012
22,0	14	12
23,0	—0,0015	—0,0013
24,0	15	13
25,0	—0,0016	—0,0014
26,0	16	14
27,0	—0,0017	—0,0015
28,0	17	—0,0016

Pour chaque température relative à une observation, j'ajoute algébriquement à la valeur trouvée la correction, toujours négative. Ainsi, le 26 mai 1886, à midi, la *Clorinde* se trouvant par 39°48′ lat. N. et 56°43′ long. W., la température de la mer étant 21°,4, la densité mesurée a été 1,0265 avec l'aréomètre n° 3. Cherchant dans la colonne se rapportant à cet aréomètre, je vois en face de 21° la correction — 0,0014 que je retranche de la densité

brute 1,0265. La densité corrigée est

$$1,0265 - 0,0014 = 1,0251\ ;$$

au moment de l'expérience, 1^{lit} d'eau de mer pesait $1,0251^{\text{gr}}$.

Possédant ainsi un aréomètre étalon, il devient inutile de recommencer la longue opération du tracé de la courbe des densités vraies et, pour corriger un aréomètre quelconque, il suffira de le comparer à l'étalon en les plongeant tous deux dans une même solution saline convenable à une température déterminée.

Rigoureusement parlant, cette méthode comporte une cause d'inexactitude. L'aréomètre n° 3, par exemple, indique des densités variant de 1,0230 à 1,0350 environ. Or les corrections ne se rapportent qu'à une solution ayant une densité comprise entre 1,0324 à 7° et 1,0277 à 25°,3 et ne sont tout à fait exactes que dans ces limites. Avec un liquide plus dense ou moins dense, l'instrument enfoncerait moins ou plus, par conséquent son volume ne serait plus le même et la correction résultant de la variation de ce volume immergé serait différente de celle qui est appliquée. La minceur extrême de la tige et la précaution d'opérer avec une liqueur dont la densité est indiquée par l'affleurement des portions médianes de cette tige font que la correction possède une valeur moyenne et que le faible changement de volume éprouvé par l'aréomètre n'a aucune influence sensible. Avec quelque soin que l'on opère, les conditions d'observation sont telles à bord d'un vaisseau que l'erreur inévitable de lecture est certainement supérieure.

Le Tableau suivant résume les principales mesures relatives aux aréomètres décrits.

ARÉOMÈTRES.	VOLUME de la boule.	CORPS ET BOULE.			TIGE.			CHAMP.	ÉCARTEMENT des divisions de l'échelle.	DIFFÉRENCE de densité correspondant à une division de l'échelle.	NOMBRE des divisions de l'échelle.	POIDS dans l'air.	OBSERVATIONS.
		longueur.	largeur.	volume.	longueur.	diamètre.	volume.						
	cc	mm	mm	cc	mm	mm	cc		mm			gr	
Challenger.......	»	»	»	150	120	3	0,847	0,99384-0,99914	1,0	0,00005	100	160,04	(1)
Allemand........	14,8	203	30	122,7	92	3,47	1,372	1,0000-1,0070	1,65	0,0002	35	127,09	(2)
Norvégien........	»	»	»	»	»	»	»	1,000-1,007	1,5	0,00002	»	»	(3)
Marine française..	1,3	95	19	19,1	123	4,45×1,6	0,88	1,00-1,34	3,43	0,01	34	20,04	
Clorinde.........	12,9	182	31	109,9	121	3,9	1,44	1,0150-1,0260	0,87	0,0001	115	113,80	(4)

(1) Avec un plateau et six poids supplémentaires, donne les densités de 0,99384 à 1,03624.
(2) La série se compose de cinq instruments donnant les densités de 1,000 à 1,300.
(3) La série se compose de cinq instruments donnant les densités comprises entre 1,0000 à 1,0310.
(4) La série se compose de deux instruments donnant les densités entre 1,0150 et 1,0350.

Aréomètre modifié. — Parmi tous ces aréomètres, le plus pratique est celui du *Challenger ;* sa sensibilité, un peu plus faible que celle des aréomètres norvégiens, est encore très suffisante, car il faut faire la part des difficultés d'expérimentation. La série norvégienne et la série allemande se composent chacune de cinq instruments, la série du type employé par moi sur la *Clorinde* en nécessiterait quatre pour être complète. Les unes et les autres obligent donc à emporter en voyage une caisse lourde et encombrante. Le modèle de M. Buchanan comporte un seul instrument qui, avec ses poids supplémentaires et le thermomètre qui l'accompagne, se renferme dans un simple écrin. L'unique inconvénient que je lui trouve est que l'addition du plateau et des poids supplémentaires, en élevant le centre de gravité, rend peut-être l'instrument un peu volage au roulis et précisément dans le cas des densités qui sont les plus communes. Il serait aisé d'y remédier en employant comme premiers poids supplémentaires deux bagues de platine, l'une ayant un poids double de l'autre ou toutes deux du même poids, qu'on enfilerait le long de la tige et qui, immergées pendant l'expérience, laisseraient encore assez bas le centre de gravité. On continuerait, en cas de besoin, par l'adjonction d'un plateau extérieur et de nouveaux poids supplémentaires.

Il est très important que la graduation de la tige soit facilement lisible. En effet, lorsqu'on opère dans une cabine sombre, souvent à la lumière, on aperçoit très bien l'affleurement de l'eau sur la tige ; mais, comme toutes les divisions se ressemblent à cause de l'étroitesse de cette tige, il faut se retourner pour lire le chiffre et l'on perd alors de vue la ligne d'affleurement. Chaque dixième division devra être marquée par une ligne longue, noire, terminée par deux pointes de flèche et accompagnée du numéro d'ordre ; elle sera suivie et précédée par deux li-

gnes longues rouges; la cinquième division sera noire, longue, sans pointe de flèche ni numéro; elle sera précédée et suivie par une ligne rouge courte; les autres divisions seront des lignes noires courtes.

La correction de l'instrument s'effectue comme il a été dit ci-dessus à propos des aréomètres employés par moi à bord de la *Clorinde,* en comparant les indications marquées par l'aréomètre immergé seul et chargé successivement de chacun de ses poids supplémentaires dans des solutions salines de densité telle que, chaque fois, l'instrument y affleure jusqu'à la moitié environ de sa tige. La courbe des dilatations ou des densités vraies des liqueurs sera tracée d'après les valeurs obtenues expérimentalement par la méthode du flacon.

Les Tableaux qui suivent indiquent la densité de l'eau de mer pendant la traversée de la *Clorinde,* de Lorient à Terre-Neuve, autour d'une partie de l'île, et de Terre-Neuve à Brest en 1886. Les observations ont été faites trois fois par jour alors que la frégate était en marche. A la fin du voyage de retour, elles ont été arrêtées pour des causes indépendantes de ma volonté. L'eau était recueillie dans un seau en bois traîné pendant un temps assez long pour lui permettre de prendre la température de la mer; on mesurait cette température, on lavait l'éprouvette avec une partie de l'eau, on la remplissait de nouveau et l'on y plongeait rapidement l'aréomètre dont on notait le point d'affleuremeut. Les valeurs inscrites sont les densités réelles par rapport à l'eau distillée à son maximum de densité, c'est-à-dire à $+4^{\circ}$; elles sont corrigées à l'aide des Tables. Des considérations qui ne sont pas étrangères à l'étude de ces courants et qui feront l'objet d'un travail subséquent m'engagent à y joindre les observations hygrométriques que j'exécutais chaque fois que je mesurais une densité.

Ces mesures de températures étaient prises avec un thermomètre fronde, sur la dunette, à l'ombre, en ayant

soin de me placer en dehors du révolin de la voilure et surtout de la colonne de fumée s'échappant de la cheminée. Le thermomètre suspendu à une ficelle était agité circulairement jusqu'à ce que sa température fût constante. On enfilait ensuite son réservoir dans un petit sac en batiste fine humectée d'eau douce, et l'on faisait tourner de nouveau jusqu'à ce que la température indiquée fût encore constante; enfin la pression barométrique était notée à l'aide du baromètre anéroïde, le seul susceptible d'être employé à la mer.

Les formules adoptées ont été les suivantes [1],

$$e = e' - 0,0008\,b(t - t'),$$

$$f = 1,06\,\frac{e}{1 + 0,00357\,t},$$

$$\frac{e}{e_0} = \text{degré de saturation},$$

dans lesquelles on représente par

t la température du thermomètre sec;
t' la température du thermomètre humide;
b la hauteur barométrique;
f le poids en grammes de vapeur d'eau contenue dans 1^{mc} d'air au moment de l'observation;
e la tension de la vapeur au moment de l'observation;
e' la tension de vapeur, en millimètres, correspondant à la température t'°;
e_0 la tension de vapeur à la température t°.

Les Tables de tensions de vapeur sont celles de Regnault.

La force du vent est indiquée dans le système de Beaufort et évaluée de 0 à 12.

Les coordonnées géographiques calculées chaque jour à midi sont marquées dans les Tableaux par un astérique et sur les profils par un petit cercle; les autres ont été obtenues par interpolation.

---

(1) KOHLRAUSCH, *Guide de Physique pratique*, traduit par J. Thoulet et H. Lagarde. Dunod, Paris, 1886.

NUMÉROS d'ordre.	DATE.	HEURE.	POSITION Latitude N.	Longitude W.	TEMPÉRATURE de la mer.	DENSITÉ corrigée et par rapport à l'eau distillée à + 4°.	THERMOMÈTRE sec dans l'air t.	THERMOMÈTRE humide dans l'air t'.
			° ′	° ′				
1	3 mai	8h m.	46.39	9. 8	»	»	13,0	11,5
2	»	M.	46.29,5*	9.44*	13,6	1,0270	»	»
3	4 mai	6h m.	45.19	11.48	13,8	1,0266	12,8	10,2
4	»	M.	45. 2*	12.35*	14,2	1,0263	14,8	11,9
5	»	4h s.	44.34	12.58	13,8	1,0268	13,6	11,0
6	5 mai	7h m.	43.32	14. 1	14,5	1,0267	14,1	11,8
7	»	M.	43. 1*	14.39*	15,8	1,0265	14,3	12,2
8	»	4h s.	42.40	15. 2	15,5	1,0268	15,0	12,8
9	6 mai	8h m.	41.24	16.47	16,5	1,0264	17,3	15,8
10	»	M.	41. 8*	17. 1*	16,8	1,0264	17,8	16,2
11	»	4h s.	40.47	17.19	17,0	1,0263	18,0	16,8
12	7 mai	6h m.	39.18	17.58	18,0	1,0260	17,8	16,7
13	»	M.	38.39*	18.18*	18,8	1,0259	20,3	17,7
14	»	4h s.	38.17	18.33	19,5	1,0257	18,7	16,3
15	8 mai	7h m.	36.57	19.39	19,0	1,0262	18,1	16,6
16	»	M.	36.31*	20. 7*	19,7	1,0259	19,5	16,2
17	»	4h s.	36. 4	20.13	20,0	1,0259	19,5	15,0
18	»	7h s.	35.53	20.15	»	»	19,2	17,4
19	9 mai	7h m.	34.50	20.28	18,8	1,0262	18,3	16,0
20	»	M.	34.23*	20.30*	19,7	1,0258	19,6	16,5
21	»	4h s.	34.19	20.34	19,8	1,0258	20,0	16,7
22	10 mai	7h m.	34.13	20.50	19,5	1,0259	19,0	16,2
23	»	M.	34. 8*	20.54*	20,0	1,0258	20,0	17,0
24	»	4h s.	34. 6	21.10	20,0	1,0258	19,2	16,8
25	11 mai	7h m.	34. 6	21.49	19,7	1,0259	19,3	16,0
26	»	M.	34. 5*	22.12*	22,1	1,0255	20,0	15,3
27	»	4h s.	34. 5	22.35	22,8	1,0253	21,2	16,5
28	12 mai	7h m.	34. 6	23.48	20,0	1,0260	18,0	15,4
29	»	M.	34. 7*	24.14*	20,0	1,0259	17,8	15,1
30	»	4h s.	34. 6	24.46	19,6	1,0258	18,8	16,0
31	13 mai	7h m.	34. 0	26.44	19,1	1,0264	17,5	13,8
32	»	M.	33.54*	27.14*	19,3	1,0263	17,8	14,4
33	»	4h s.	34. 2	27.50	18,5	1,0262	17,3	12,8
34	14 mai	7h m.	34.22	29.32	18,5	1,0263	16,1	13,5
35	»	M.	34.30*	30. 6*	18,7	1,0262	18,0	13,9
36	»	4h s.	34.37	30.28	18,2	1,0264	18,0	13,8
37	15 mai	7h m.	34.51	31.58	18,5	1,0263	17,7	14,0
38	»	M.	34.57	32.28*	18,5	1,0261	19,3	15,1
39	»	4h s.	35. 3	32.52	19,0	1,0260	19,0	16,0

HAUTEUR barométrique *b*.	*e* (en mm.).	*f* (en gr.).	DEGRÉ de saturation.	VENT Direction.	VENT Force.	OBSERVATIONS.
771,0	9,18	9,30	0,83	»	»	
»	»	»	»	»	»	
771,0	7,64	7,73	0,70	»	»	
771,0	8,55	8,59	0,68	»	»	
771,0	8,20	8,30	0,71	»	»	
769,0	8,90	8,97	0,74	»	»	
770,0	9,25	9,31	0,76	»	»	
770,0	9,61	9,65	0.76	»	»	
770,0	12,42	12,38	0,85	S.S.W.	1	
769,0	12,70	12,63	0,84	S.S.W.	1	
769,5	13,49	13,41	0,88	S.W.	1	
768,0	13,46	13,39	0,89	S.S.W.	1	
768,5	13,42	13,24	0,76	S.S.W.	1	
768,0	12,30	12,20	0,77	S.S.W.	1	
764,5	13,12	13,04	0,85	S.S.W.	2	
764,5	11,63	11,50	0,69	S.S.W.	2	
763,5	9,34	8,30	0,55	S.S.W.	2	
763,2	13,69	13,56	0,83	W.S.W.	3	
764,0	12,10	12,02	0,77	W.S.W.	2	
762,9	12,06	11,93	0,71	W.S.W.	2	
762,9	12,12	11,97	0,70	W.S.W.	2	Halo lunaire à 8h du soir.
763,3	11,97	11,86	0,73	S.S.E.	1	
765,5	12,56	12,40	0.72	E.S.E.	1	
763,8	12,75	12,62	0,77	E.S.E.	1	Galères et méduses le long du bord.
763,0	11,49	11,37	0,69	E.	1	
762,5	10,07	9,94	0,58	»	0	Calme plat.
761,6	11,09	10,91	0,59	»	0	Galères et méduses le long du bord.
760,3	11,44	11,37	0.74	W.N.W.	3	
761,0	11,14	11,08	0,74	W.N.W.	3	
761,7	11,79	11,69	0,73	N.N.W.	4	
767,9	9,47	9,43	0,63	N.N.E.	4	
769,0	10,13	10,08	0,67	N.E.	3	
769,3	8,29	8,26	0,57	N.E.	3	
771,0	9,90	9,91	0,73	E.N.E.	1	
772,0	9,29	9,24	0,61	N.N.E.	2	
772,0	9,15	9,10	0,60	E.	2	
771,9	9,62	9,57	0,64	S.S.E.	2	
772,2	10,19	10,09	0,61	S.S.E.	2	
771,9	11,65	11,54	0,71	N.N.W.	1	

NUMÉROS d'ordre.	DATE.	HEURE.	POSITION Latitude N.	Longitude W.	TEMPÉRATURE de la mer.	DENSITÉ corrigée et par rapport à l'eau distillée à +4°.	THERMOMÈTRE sec dans l'air t.	THERMOMÈTRE humide dans l'air
40	16 mai	7h m.	35°.13′	34°.13′	18,4	1,0261	18,0	15,2
41	»	M.	35.14*	34.49*	18,8	1,0260	19,1	16,4
42	»	4h s.	35.13	35. 2	19,0	1,0262	18,8	16,0
43	17 mai	7h m.	35.10	35.40	18,8	1,0261	19,0	17,3
44	»	M.	35. 6*	36. 0*	19,2	1,0259	19,9	18,0
45	»	4h s.	35. 0	36.25	19,6	1,0260	20,0	18,0
46	18 mai	7h m.	34.37	37.50	19,5	1,0259	18,5	16,8
47	»	M.	34.28*	38.26*	19,5	1,0259	18,8	15,1
48	»	4h s.	34.35	38.51	19,8	1,0260	18,9	15,6
49	19 mai	7h m.	34.48	40.33	19,0	1,0261	17,7	14,4
50	»	M.	34.55*	41. 6*	19,7	1,0259	19,0	15,0
51	»	4h s.	35. 0	41.44	19,4	1,0261	18,8	15,4
52	20 mai	7h m.	35.13	43.44	19,6	1,0259	19,2	16,8
53	»	M.	35.16*	44.22*	19,6	1,0259	20,0	17,2
54	»	4h s.	35.17	44.49	19,9	1,0260	20,0	17,8
55	21 mai	7h m.	35.27	46.18	18,7	1,0263	17,0	13,8
56	»	M.	35.29*	46.47*	19,4	1,0261	17,8	14,1
57	»	4h s.	35.23	47. 6	18,7	1,0262	18,0	14,5
58	22 mai	7h m.	35. 8	48.19	18,7	1,0262	17,7	14,0
59	»	M.	35. 4*	48.45*	18,7	1,0262	18,0	14,6
60	»	4h s.	35.13	48.58	19,5	1,0261	19,0	15,8
61	23 mai	7h m.	35.49	49.48	18,8	1,0261	19,1	16,8
62	»	M.	36. 2*	50.16*	19,8	1,0258	20,2	16,1
63	»	4h s.	36.14	50.37	19,7	1,0256	20,2	16,0
64	24 mai	7h m.	36.49	52.19	18,7	1,0261	18,4	15,7
65	»	M.	36.59*	52.50*	19,2	1,0260	19,8	16,8
66	»	4h s.	37.15	53.13	19,5	1,0260	20,0	18,2
67	25 mai	7h m.	38. 3	54.34	19,8	1,0259	19,8	19,0
68	»	M.	38.15*	55. 2*	21,7	1,0253	21,1	19,0
69	»	4h s.	38.34	55.20	21,0	1,0256	21,0	18,9
70	26 mai	7h m.	39.29	56.19	21,3	1,0251	21,0	18,6
71	»	M.	39.48*	56.43*	21,4	1,0251	22,1	19,1
72	»	4h s.	40.11	56.54	22,5	»	21,9	19,0
73	27 mai	7h m.	41.18	57.43	16,6	1,0260	16,2	15,7
74	»	M.	41.41*	58. 1*	13,5	1,0253	13,3	13,3
75	»	4h s.	42. 3	58. 0	12,0	1,0252	14,1	13,1

HAUTEUR barométrique *b*.	*e* (en mm.).	*f* (en gr.).	DEGRÉ de saturation.	VENT Direction.	VENT Force.	OBSERVATIONS.
772,0	11,13	11,07	0,73	S.W.	3	
771,8	12,19	12,17	0,74	S.W.	2	
770,9	11,77	11,67	0.73	S.W.	2	
770,2	13,52	13,40	0,83	W.N.W.	3	
771,0	14,13	13,96	0,82	W.	2	
771,0	14,07	13,89	0,81	W.N.W.	3	
771,6	13,17	13,07	0,83	E.N.E.	3	
773,0	10,49	10,40	0,65	E.N.E.	3	
773,0	11,14	11,04	0,69	E.N.F.	3-5	
773,0	10,18	10,13	0,68	E.	3	
773,0	10,23	10,14	0,63	E.S.E.	3	
772,0	10,93	10,84	0,68	E.S.E.	3	Eau bleu indigo pur.
770,5	12,74	12,61	0,77	S.E.	3	Vent irrég., eau bleu verdâtre avec pointe de gris.
769,8	12,86	12,70	0,74	S.S.W.	4	Vent irrég., ciel gris, pluie, la teinte grise de l'eau augmente.
767,0	13,77	13,60	0,79	S.S.W.	4-5	L'eau redevient bleue.
763,0	9,79	9,77	0,68	W.N.W.	4	
764,5	9,72	9,67	0,64	N.W.	4	
765,2	10,16	10,10	0,66	N.N.W.	4	
766,5	9,63	9,58	0,64	W.N.W.	2	
766,0	10,30	10,64	0,67	W.	3	
766,0	11,38	11,28	0,70	S.W.	3-5	
767,0	12,81	12,69	0,78	N.	1	
768,0	11,07	10,92	0,63	W.N.W.	1	
768,0	10,92	10,78	0,62	W.N.W.	1	
768,8	11,60	11,52	0,74	W.S.W.	1	
769,0	12,38	12,23	0,72	W.S.W.	3	
768,8	14,39	14,21	0,83	S.W.	3	
769,0	15,81	15,62	0,92	S.S.W.	2	Eau bleu indigo.
769,0	15,01	14,77	0,81	S.W.	3	
769,0	14,91	14,67	0,81	S.S.W.	3	
767,0	14,43	14,20	0,78	S.S.W.	5	Eau bleu indigo; fucus.
766,5	14,57	14,29	0,74	S.S.E.	5	
765,0	11,83	11,61	0,61	S.S.W.	5	Eau grise, gros temps.
761,0	12,96	12,97	0,95	N.N.W.	1	Pluie, brume, eau grise.
761,5	11,34	11,96	1,00	S.E.	1	Brume; eau vert gris.
761,5	10,57	10,65	0,88	N.N.W.	0-5	Brume épaisse par moments, eau vert gris.

NUMÉROS d'ordre.	DATE.	HEURE.	POSITION Latitude N.	POSITION Longitude W.	TEMPÉRATURE de la mer.	DENSITÉ corrigée et par rapport à l'eau distillée à + 4°.	THERMOMÈTRE sec dans l'air t.	THERMOMÈTRE humide dans l'air t'.
76	28 mai	7h m.	43°22'	57°58'	8,8	1,0252	7,1	6,8
77	»	M.	43.50*	57.57	9,5	1,0256	10,5	8,5
78	»	4h s.	44.11	57.58	9,0	1,0253	8,0	7,5
79	29 mai	7h m.	Extrême limite SE. du banc de Saint-Pierre		6,2	1,0254	6,0	6,0
80	»	M.	Partie la plus haute du banc de Saint-Pierre		6,5	1,0254	8,0	7,8
81	»	4h s.	Banc de Saint-Pierre		7,1	1,0252	6,3	6,3
82	30 mai	7h m.	Partie septentrionale du banc de Saint-Pierre		5,9	1,0253	7,8	7,8
83	»	M.	Id.		6,0	1,0254	8,5	8,5
84	»	4h s.	Id.		6,0	1,0254	8,0	8,0
85	11 juin	M.	10 m. W. par le travers de l'isthme entre Langlade et Miquelon		8,7	1,0251	9,6	8,2
86	»	4h s.	Id.		8,0	1,0250	9,8	8,1
87	12 juin	8h m.	10 m. S.W. du cap Raye		7,2	1,0249	6,9	6,6
88	»	M.	5 m. W. du cap Anguille		8,7	1,0245	9,7	8,0
89	»	4h s.	13.5 m. S. 45°, W. du cap Saint-Georges		7,4	1,0247	8,0	6,7
90	14 juin	7h m.	8 m. de terre, 5h m. N. de Bonne Baie		7,5	1,0246	8,3	7,3
91	»	M.	5 m. W. de l'embouchure de la rivière de Portland		9,7	1,0229	8,3	5,7
92	21 juin	M.	3 m. N.W. de l'île Saint-Jean.		9,4	1,0236		
93	28 juin	7h m.	10 m. N. de la baie Ste-Marguerite au milieu du dét. de Belle-Isle		4,1	1,0255	5,7	4,8
94	»	8h.30 m.	8 m. E. de la pointe Amour		5,0	1,0249	»	»
95	»	M.	Au cap Normand		6,6	1,0244	8,0	7,1
96	»	4h s.	En face le Kirpon à l'E		7,2	1,0240	6,0	5,0
97	29 juin	»	Baie de Saint-Lunaire		7,0	1,0164	»	»
98	2 juil.	7h m.	3 m. E. des Épées de Bréhat.		6,3	1,0242	8,5	7,0
99	5 juil.	7h m.	1 m. E. des Saint-Julien		6,2	1,0243	8,8	7,0
100	»	M.	En face du cap Dégrat		3,2	1,0258	9,0	6,0
101	18 juil.	M.	Entre les îles Blanches et la terre.		7,2	1,0235	8,0	7,0
102	21 juil.	M.	1 m. E. de Petit-Port		10,3	1,0231	15,8	13,2

Note: the 11,5 and 10,0 readings for no. 93 are printed on that entry's first line, level with "10 m. N. de la baie Ste-Marguerite".

HAUTEUR barométrique *b*.	*e* (en mm.).	*f* (en gr.).	DEGRÉ de saturation.	VENT Direction.	VENT Force.	OBSERVATIONS.
766,0	7,22	7,46	0,96	N.	1	Bancs de brume fréquents.
766,0	7,03	7,17	0,74	N.	1	Mer bleue.
767,0	7,44	7,66	0,97	N.E.	1	
767,0	7,00	7,40	1,00	»	0	Brume.
767,5	7,78	8,01	0,97	E.	1	Eau verdâtre, brume.
767,0	7,15	7,45	1,00	N.E.	0-5	Eau verdâtre.
766,0	7,90	8,12	1,00	S.E.	2	Brume épaisse, eau grise à reflets bleutés.
766,0	7,00	7,30	1,00	S.	2	Id.
765,0	7,00	7,30	1,00	S.	2	Id.
758,0	7,25	7,42	0,82	W.N.W.	1	
758,5	7,02	7,18	0,77	W.N.W.	2	Eau verte.
763,0	7,12	7,36	0,95	N.N.W.	1	Eau verte, bancs de brume.
764,5	6,96	7,12	0,78	N.N.E.	1	
765,0	6,56	6,75	0,82	N.N.E.	1	
763,0	7,04	7,24	0,86	N.N.E.	2	
762,5	5,33	5,48	0,65	N.E.	2	Eau vert ocreux sale.
767,5	8,18	8,32	0,81	N.N.E.	1	Eau vert salc.
758,5	5,87	6,09	0,86	W.	2	Eau vert bleuâtre sombre.
»	»	»	»	»	»	Au milieu d'icebergs.
756,0	7,01	7,22	0,88	N.N.W.	1	Icebergs en vue.
758,0	5,89	6,11	0,84	S.S.E.	2	Icebergs en vue.
»	»	»	»	»	»	Eau mouillage, pluie.
754,0	6,60	6,78	0,80	E.S.E.	1	Eau vert jaune foncé; icebergs en vue.
766,0	6,41	6,58	0,76	»	0	Icebergs en vue.
766,0	5,16	5,29	0,61	»	»	
765,0	6,89	7,10	0,86	N.E.	1	
751,0	9,70	9,72	0,73	»	»	

NUMÉROS d'ordre.	DATE.	HEURE.	POSITION — Latitude N. / Longitude W.	TEMPÉRATURE de la mer.	DENSITÉ corrigée et par rapport à l'eau distillée à +4°.	THERMOMÈTRE sec dans l'air t.	THERMOMÈTRE humide dans l'air,
103	24 juil.	»	Grand Bras du Chat..........	15,0	moins de 1,0150	»	»
104	26 juil.	M.	4 m. E. de la baie d'Orange...	11,1	1,0228	13,5	11,8
105	31 juil.	M.	Par le travers des îles Blanches.	9,4	1,0233	11,8	11,0
106	5 août	M.	Détroit de Belle-Isle. 10h m. N. 45° E. de la Pointe Amour...	7,6	1,0232	8,4	6,1
107	6 août	M.	9 m. W. du Vieux-Férolle....	6,5	1,0243	9,0	8,2
108	7 août	M.	5 m. N.W. de la rivière de Portland..................	12,9	1,0232	13,0	12,0
109	»	4h s.	5 m. W. de la Tête-de-Vache..	13,2	1,0234	13,6	13,0
110	8 août	7h m.	10 m. W. de Guernesey (Baie des Iles)................	13,8	1,0234	14,0	13,0
111	»	M.	12 m. W. de l'anse à l'Ours (S. de la baie des Iles)......	14,0	1,0230	16,7	14,5
112	»	4h s.	Baie de l'E. (Baie de Port à Port).	14,6	1,0231	17,6	14,3
113	9 août	4h s.	8 m. de terre (entre la Pointe Longue et le cap St-Georges).	14,6	1,0232	15,2	14,7
114	10 août	7h m.	Entre l'île Saint-Paul et le cap Nord (C.B)................	17,0	1,0206	15,3	14,1
115	»	M.	5 m. E. de la baie Niganish..	17,0	1,0203	18,0	15,7
116	20 août	M.	15 m. N. de Sydney (C.B)....	18,2	1,0204	17,0	14,1
117	»	4h s.	12 m. E. de la Pointe du Nord (C.B.).....................	17,5	1,0201	17,0	14,0
118	»	7h s.	Exactement entre l'île Saint-Paul et le cap de Raye......	15,0	1,0230	»	»
119	21 août	7h m.	4 m. W. de la Tête-Ronde (Presqu'île de Port-à-Port)......	13,7	1,0234	15,4	13,7
120	»	M.	3 m. W. de l'île Tweed (Baie des Iles)...................	13,8	1,0232	15,8	13,9
121	22 août	9h m.	3 m. W. de la Pointe Verte..	12,4	1,0237	14,7	12,8
122	31 août	7h m.	15 m. W. de l'entrée de Bonne-Baie.....................	13,6	1,0234	15,8	13,8
123	3 sept.	4h s.	8 m. S.W. de la Pointe du Sud (Bonne Baie).............	12,7	1,0235	11,2	7,0
124	4 sept.	7h m.	20 m. W.S.W. du cap Saint-Georges..................	15,0	1,0230	11,3	8,[illegible]
125	»	M.	20 m. W.S.W. du cap Anguille.	13,8	1,0234	12,2	
126	»	3h.30 s.	10 m. N.N.E. de la pointe N. de l'île Saint-Paul..........	15,7	1,0218	13,0	9,[illegible] 9,[illegible]

HAUTEUR barométrique *b*.	*e* (en mm.).	*f* (en gr.).	DEGRÉ de saturation.	VENT Direction.	VENT Force.	OBSERVATIONS.
»	»	»	»	»	»	Au mouillage.
762,0	9,24	9,34	0,80	»	»	
759,0	9,32	9,50	0,91	»	»	
761,5	5,65	5,81	0,69	S.W.	2	
764,5	7,61	7,82	0,89	»	»	
764,5	9,79	9,85	0,88	»	»	
765,2	10,73	10,83	0,93	»	»	Bancs de brume.
766,5	10,49	10,58	0,88	»	»	
766,0	10,95	10,93	0,77	S.S.W.	1	Eau verte.
764,0	10,12	10,08	0,68	»	»	Brume.
765,5	12,15	12,29	0,94	»	»	
765,0	11,25	11,29	0,87	»	»	
765,0	11,85	11,88	0,77	»	»	
771,0	10,19	10,17	0,71	»	»	
770,0	10,67	10,65	0,74	»	»	
»	»	»	»	»	»	
767,0	10,62	10,66	0,82	S.W.	2	
765,5	12,10	12,11	0,91	»	»	
763,0	9,80	9,86	0,79	W.S.W.	4	
762,5	10,52	10,54	0,79	»	»	
774,0	4,90	4,99	0,49	»	»	Fucus le long du bord.
777,0	6,52	6,64	0,65	»	»	Fucus le long du bord.
776,0	7,12	7,22	0,68	N.	1	Fucus le long du bord.
774,5	7,00	7,08	0,63	»	0	Fucus le long du bord.

NUMÉROS d'ordre.	DATE.	HEURE.	POSITION. Latitude N.	POSITION. Longitude W.	TEMPÉRATURE de la mer.	DENSITÉ corrigée et par rapport à l'eau distillée à +4°.	THERMOMÈTRE sec dans l'air t.	THERMOMÈTRE humide dans l'air t'.
127	10 sept.	4h s.	61°.35'*	46°.18'*	11,8	21,019	15,2	10,7
128	11 sept.	7h m.	13 m. S.W. de la Pointe Plate de Langlade		14,5	1,0239	13,2	11,0
129	19 sept.	M.	6 m. S.W. de la Pointe Plate de Langlade		11,5	1,0245	11,8	8,8
130	»	4h s.	23 m. W.S.W. de la Pointe Plate de Langlade		8,7	1,0241	12,0	9,5
131	20 sept.	7h m.	40 m. E.N.E. de l'île Flint (C.B.)		14,0	1,0238	10,5	8,3
132	4 oct.	4h s.	5 m. N. de l'île Flint (C.B)		12,0	1,0222	12,3	10,0
133	5 oct.	7h m.	45.47*	58.55*	10,5	1,0247	11,1	10,0
134	»	M.	45.39*	58. 7*	11,0	1,0245	12,0	10,7
135	»	4h s.	45.36*	57.45*	9,8	1,0247	10,2	9,5
136	6 oct.	7h m.	45.30*	55.19*	11,5	1,0244	8,7	6,0
137	»	M.	45.28*	54.18*	11,5	1,0244	10,1	8,0
138	»	4h s.	45.27	53.37	11,2	1,0243	10,4	8,3
139	7 oct.	7h m.	45.25	51.11	8,9	1,0250	9,2	7,7
140	»	M.	45.21*	50.35*	7,6	1,0259	7,2	5,6
141	»	4h s.	45.19	49.32	12,0	1,0250	7,6	5,7
142	8 oct.	7h m.	45.0	46.28	18,0	1,0250	9,6	6,2
143	»	M.	44.50*	45.28*	18,6	1,0253	10,2	7,0
144	»	4h s.	45. 1	44.45	19,0	1,0250	10,5	6,8
145	9 oct.	7h m.	45. 4	42.19	17,5	1,0261	13,0	8,0
146	»	M.	45. 6*	41.30*	17,0	1,0263	14,3	9,8
147	»	4h s.	45. 9	40.46	17,1	1,0262	14,4	10,7
148	10 oct.	7h m.	45.24	38. 2	»	»	15,6	12,1
149	»	M.	45.30*	37.14*	17,7	1,0261	16,7	13,0
150	»	4h s.	45.31	36.37	17,5	1,0261	17,0	13,8
151	11 oct.	7h m.	45.35	33.52	17,7	1,0262	17,8	17,0
152	»	M.	45.37*	32.50*	17,7	1,0262	18,3	17,1
153	»	4h s.	45.39	32. 9	16,5	1,0261	15,4	14,2
154	12 oct.	7h m.	45.47	29.10	»	«	12,7	11,2
155	»	M.	45.51*	28.15*	16,6	1,0261	15,2	11,0
156	»	4h s.	45.57	27.34	15,9	1,0263	15,2	10,9
157	13 oct.	7h m.	46.19	24.58	»	»	14,8	10,9
158	»	M.	46.23*	24.14*	»	»	18,3	14,0
159	»	4h s.	46.30	23.38	15,5	1,0263	17,9	14,4
160	14 oct.	7h m.	46.49	21.32	»	»	17,7	16,8

HAUTEUR barométrique b.	e (en mm.).	f (en gr.).	DEGRÉ de saturation.	VENT. Direction.	VENT. Force.	OBSERVATIONS.
767,5	6,84	6,87	0,53	»	»	A 28 m. N.E. de l'île Scatari (Dét. de Cabot).
766,0	7,84	7,93	0,70	»	»	
768,0	6,56	6,66	0,64	W.S.W.	2	
768,0	7,26	7,37	0,70	W.N.W.	3	
760,0	6,81	6,94	0,72	S.S.E.	5	Grain violent.
768,0.	7,69	7.80	0,72	»	»	
762,5	8,43	8,59	0,85	S.W.	3	
762,5	8,80	8,94	0,85	S.W.	3	
762,0	8,37	8,55	0,90	W.N.W.	2	
764,0	5,35	5,78	0,64	W.	3	
763,0	6,72	6,87	0,73	W.	3	
762,5	6,87	7,01	0,73	W.	3	
762,0	6,94	7,11	0,80	N.	2	
762,0	5,83	6,02	0,77	N.	3	
762,5	5,69	5,87	0,73	N.	3	
764,5	5,02	5,14	0,57	N.W	5	
768,0	5,53	5,65	0,60	W.N.W.	3	
766,0	5,13	6,20	0,54	W.N.W.	4	
767,0	4,93	4,99	0,44	W.N.W.	2	
767,0	6,22	6,26	0,51	N.N.W.	2	
766,0	7,32	7,37	0,72	N.W.	2	
764,5	8,33	8,35	0,63	W.S.W.	4-5	
763,0	8,84	8,83	0,63	W.	5	
762,5	9,79	9,77	0,68	W.S.W.	6	
758,0	13,92	13,85	0,92	S.W.	4	
756,5	13,76	13,67	0,88	W.S.W.	4	
755,0	11,34	11,38	0,87	W.N.W.	4	
761,0	9,01	9,13	0,83	N.W.	6	
762,5	7,06	7,09	0,55	N.W.	6	
763,0	7,11	7,14	0,55	N.W.	5	
766,5	6,84	6,88	0,54	W.	4-3	
765,5	11,90	11,82	0,59	W.	2	
764,0	9,08	9,03	0,60	S.W.	1	
756,0	13,68	13,62	0,91	S.W.	4	

Considérations générales. — Sur la carte de la Marine, n° 1465 (océan Atlantique septentrional), nous avons marqué le point de chaque jour tel qu'il était calculé à midi par l'officier chargé des montres à bord de la *Clorinde* et nous l'avons indiqué par un point entouré d'un cercle (*fig.* 1). Sur la ligne droite joignant chaque midi, nous avons pris, proportionnellement à la marche moyenne de la frégate pendant vingt-quatre heures, des distances correspondant aux heures de nos observations de densité de l'eau de mer qui avaient généralement lieu, en outre de midi, à 7^h du matin et à 4^h du soir. Chacun de ces points est noté par une croix dont nous avons mesuré graphiquement les coordonnées géographiques sur les cartes afin de les inscrire dans les Tableaux qui précèdent. Les densités corrigées sont écrites près de chaque point et les points de midi portent leur date en abrégé, 19 V par exemple, qui signifie le 19 mai 1886 (V^e mois). Le même travail a été répété pour des observations faites dans ces mêmes parages aux mêmes époques, c'est-à-dire pendant les mois de mai 1873 et 1876 et pendant le mois de juin 1873, à bord du *Challenger* (1), par M. Buchanan. Nous avons pris dans les Tableaux anglais les densités calculées à T^o et rapportées à l'eau distillée à $+4^o$, en désignant par T la température de la surface de l'eau au moment de l'observation, et nous avons corrigé les coordonnées géographiques de façon à ramener les longitudes au méridien de Paris; les points ont été alors rapportés sur la carte.

Les deux évaluations sont assez concordantes; car les tracés de la *Clorinde* et du *Challenger*, lorsqu'ils se croisent au milieu de l'Océan, ce qui arrive trois fois, indiquent des densités très voisines, 1,0254 (*Chall.*) et 1,0256

(1) *The Voyage of H. M. S.* Challenger (*Report on the specific gravity of Ocean water*, p. 13, 14, 15).

(*Clor.*), dans un cas; 1,0262 (*Chall.*) et 1,0260 (*Clor.*), dans le deuxième; 1,0272 (*Chall.*) et 1,0268 (*Clor.*), pour le troisième. La différence est tantôt en plus et tantôt en moins. Il est en outre à remarquer que les observations ont été faites à dix et treize ans de distance et, dans le premier cas, à vingt-huit jours de différence; quant à la date dn mois, dans le deuxième à dix jours, et dans le troisième, à quatorze jours. Or les courants marins sensibles à une foule d'influences variables que nous nous proposons d'étudier plus tard n'offrent naturellement pas dans leur cours une régularité absolue. La concordance entre les résultats dn *Challenger* et ceux de la *Clorinde* nous semble suffisante pour nons autoriser à les combiner entre eux.

Observations du Challenger.

Numéros d'ordre.	Date.	Latitude N.	Longitude W.	Température de la mer T.	Densité à T par rapport à l'eau distillée à + 4°.
	1873	° ′	° ′		
96....	1 mai	36.23	74. 6	23,9	1,0245
97....	2	37.25	74. 0	13,6	1,0258
98....	3	38.34	74.30	9,7	1,0262
99....	5	39.50	71.34	7,2	1,0271
100....	6	40.17	69. 8	4,4	1,0259
101....	7	41.14	68. 5	4,5	1,0259
103....	20	43. 3	65.59	4,7	1,0253
104....	21	42. 8	65.59	7,2	1,0260
107....	22	41.19	65.32	15,0	1,0264
110....	23	39.44	65.42	19,5	1,0262
116....	26	36.30	66. 0	22,8	1,0252
117....	27	34.51	66.19	21,4	1,0254
118....	28	33.20	66.57	21,4	1,0256
119....	14 juin	32.54	65.42	23,3	1,0251
121....	15	33.41	63.48	22,8	1,0252
123....	16	34.58	61.16	21,9	1,0255
124....	17	34.54	58.58	21,7	1,0255
125....	18	35. 7	54.52	21,1	1,0258
131....	19	35.29	53.13	21,7	1,0256

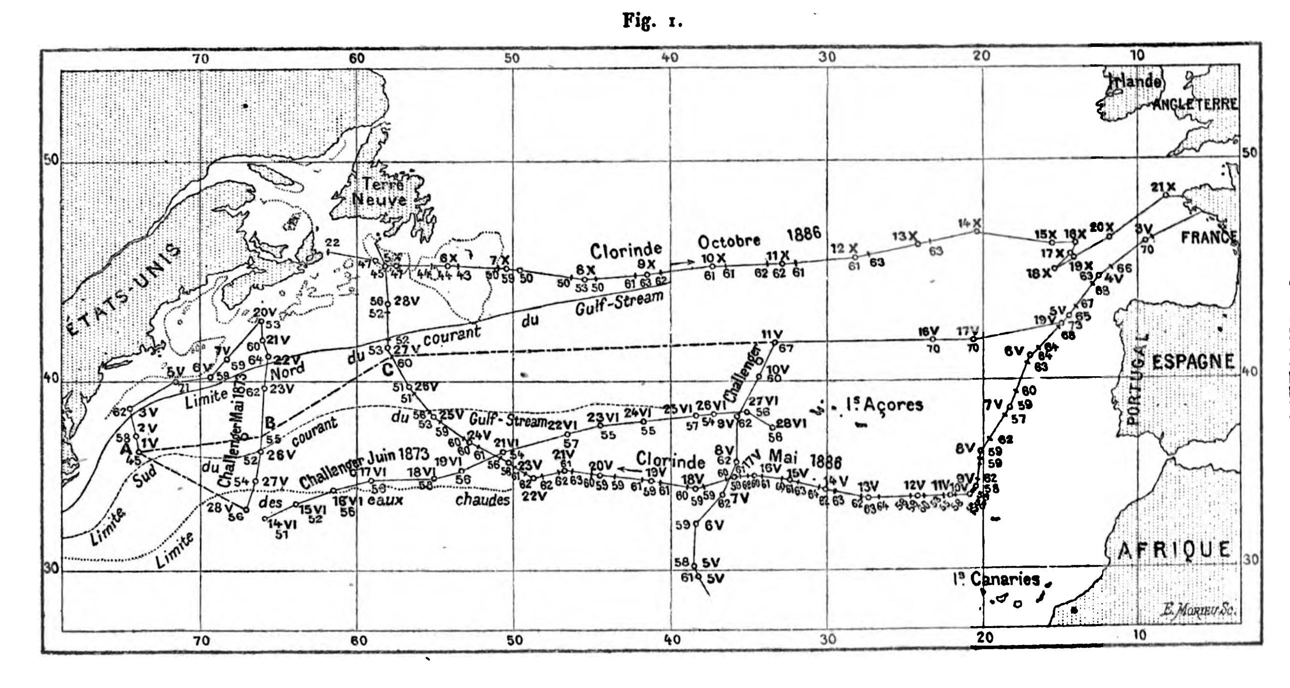
Numéros d'ordre.	Date.	Latitude N.	Longitude W.	Température de la mer T.	Densité à T par rapport à l'eau distillée à + 4°.
	1873	° ′	° ′		
132....	21	36.22	50.57	22,5	1,0254
134....	22	37.24	46.34	21,1	1,0257
136....	23	37.52	44.21	21,1	1,0255
142....	24	38. 3	41.39	21,1	1,0255
143....	25	38.23	39.41	21,7	1,0255
144....	26	38.25	38.10	21,1	1,0257
145....	27	38.18	37. 8	21,7	1,0257
147....	28	38.34	35. 7	21,7	1,0256
148....	29	37.47	33.22	21,1	1,0256
	1876				
1687....	1 mai	21.33	33.39	22,8	1,0257
1688....	2	24. 0	34.58	21,7	1,0261
1689....	3	26.21	35.57	21,5	1,0262
1698....	4	28.10	37.15	21,1	1,0262
1699....	5	29. 0	38.15	20,5	1,0261
1700....	5	30.20	38.26	21,9	1,0258
1701....	6	32.41	38.26	21,1	1,0259
1711....	7	34.22	36.43	19,9	1,0262
1712....	8	36. 1	35.43	18,6	1,0262
1713....	9	38.27	35.48	18,3	1,0262
1714....	10	40.20	34.22	16,9	1,0266
1715....	11	42. 6	33.24	15,55	1,0267
1716....	16	41.58	23.14	14,7	1,0270
1717....	17	42. 6	20.34	14,4	1,0270
1718....	19	42.48	14.55	13,2	1,0273

Nous avons développé, en ligne droite et à la même échelle que celle de la carte n° 1465, ces divers trajets de la *Clorinde* et du *Challenger* et pris en ordonnées 1^{mm} pour indiquer une variation de densité de 0,0001 *au-dessous* de la ligne de densité 1,0000. De cette façon, en admettant que les hauteurs de la mer soient inversement proportionelles aux densités, on obtient un profil en long de la surface de la mer à l'époque considérée tout à fait comparable au profil en long d'un terrain sur lequel des

ingénieurs se préparent à construire une voie ferrée. Le plan origine commun à toute la mer, invariable à quelque époque que ce soit, est le plan d'eau de densité 1,0000; c'est la hauteur à laquelle s'élèverait une colonne d'eau douce faisant équilibre à une colonne d'eau de mer. Sans nous attacher à définir rigoureusement ce plan fixe et à discuter la facilité plus ou moins grande à s'en servir pratiquement comme plan origine de nivellement aussi bien sur mer que sur terre, nous nous bornerons à le considérer comme plan origine au point de vue graphique, car il est commode pour représenter à l'œil et d'un seul coup une somme de résultats expérimentaux. Les comptes rendus du *Challenger* contiennent des coupes analogues, mais les densités y sont comptées en ordonnées *au-dessus* de la ligne de terre, et il en résulte que le relief obtenu est précisément l'inverse de ce qui existe réellement dans la nature.

Les densités prises autour de Terre-Neuve n'ont pas été mises sous forme de profils en long. La frégate a fait autour de l'île, ainsi qu'à Sydney, des voyages fréquents, mais courts, passant d'une localité pour se rendre dans une localité très voisine. Nous nous sommes contenté de marquer sur un calque de la carte nº 1437 de la Marine, les endroits où ont été mesurées les densités, parfois à des époques assez éloignées pour des points rapprochés, c'est-à-dire dans des conditions très différentes. Dans des espaces aussi resserrés que la mer de Cabot siège de phénomènes extrêmement variables et accompagnés d'une foule de circonstances n'ayant le plus souvent qu'une courte durée, il conviendrait bien plus encore que dans les grandes mers, où les variations s'effectuent lentement, d'avoir des observations nombreuses et simultanées. Si rares qu'aient été nos mesures de densités, elles suffisent pour montrer clairement que la mer de Cabot est le vaste estuaire saumâtre du fleuve Saint-Laurent.

Fig. 1.


ANGLETERRE
Irlande
FRANCE
ESPAGNE
PORTUGAL
AFRIQUE
Iˢ Canaries
Iˢ Açores
Terre Neuve
ÉTATS-UNIS
Clorinde Octobre 1886
Clorinde Mai 1886
Challenger Juin 1873
Challenger Mai 1873
Challenger
du courant du Gulf-Stream
du courant du Gulf-Stream
Limite Nord
Limite Sud des eaux chaudes
Limite
Limite
E. Morieu Sc.

La considération des profils en long de l'Atlantique septentrional, aux environs du Gulf-Stream, nous permet de présenter quelques remarques relatives à ce courant.

Les deux profils du voyage de la *Clorinde,* de Lorient à Terre-Neuve et de Terre-Neuve à Brest, concordent pour montrer que l'Atlantique possède une pente de l'ouest à l'est, et l'observation prouve qu'en effet, dans cette région, la marche générale des courants est aussi de l'ouest à l'est. L'eau coule à la surface de la mer, comme elle le ferait sur un terrain imperméable incliné, en suivant la pente.

Les trois profils (*fig.* 2, 3 et 4) ont été pris transversalement au Gulf-Stream, le premier d'après les densités de la *Clorinde* au-dessous du grand banc de Terre-Neuve, du banc à Vert et du banc de Saint-Pierre; le deuxième d'après les densités du *Challenger,* dans une direction nord et sud entre Halifax et les Bermudes ; le troisième également d'après les données du *Challenger,* au nord du cap Hatteras, à peu près parallèlement aux baies Delaware et Chesapeake. Ces profils rendent manifeste le bombement central du Gulf-Stream qui prend en son milieu une courbure convexe. Il en est de même pour les fleuves d'eau douce qui coulent entre des rives solides et rejettent toujours sur leurs bords les objets flottants abandonnés au milieu de leur largeur [1], et le phénomène est encore plus nettement visible sur les glaciers [2]. Du reste, les courants marins ne sont que des fleuves d'eau plus légère coulant dans un lit d'eaux plus lourdes. On remarque en outre que la pente est plus brusque du côté

---

[1] *Sur le Gulf-Stream* (Recherches pour établir ses rapports avec la côte de France; campagne de l'*Hirondelle,* 1885), par S. A. le prince Albert de Monaco, p. 17.

[2] M. Viollet-Le Duc (*Massif du mont Blanc,* p. 100) remarque que la section transversale d'un glacier est d'autant plus convexe que ce glacier est approvisionné par des névés supérieurs plus abondants.

américain que du côté de l'Océan. Les objets flottants entraînés dès la sortie du canal de Bahama sur l'étroite zone latérale gauche du Gulf-Stream se déversent vers les côtes d'Amérique, bien qu'ils ne puissent y atterrir; ils tombent dans l'espèce de vallée si apparente sur les profils en travers (*fig.* 2, 3 et 4). En effet, par suite de l'afflux des eaux douces amenées par les fleuves, la mer est toujours moins dense et par conséquent à un niveau plus élevé le long des continents et, en outre, le courant de la mer de Cabot descend du nord au sud. Ces objets sont alors poussés vers la Floride pour être ramenés vers le nord par le Gulf-Stream étroit et rapide, et continuent ainsi ce cycle de circulation jusqu'au moment où, par un hasard quelconque, ils se réunissent aux objets flottants de la zone de droite, infiniment plus large que la première, comprise entre la crête du Gulf-Stream et l'Océan. Ceux-ci, évidemment beaucoup plus nombreux, descendent la longue pente du courant vers l'est et, aidés par les vents, sont lentement charriés vers l'Europe septentrionale. Dans cette explication, je n'attache pas d'importance aux filets liquides parallèles d'eaux alternativement plus denses et moins denses qui constituent le Gulf-Stream. Ces filets, dont l'existence a été reconnue par la marine des États-Unis à l'aide du thermomètre et qui se voient même sur mes profils en travers fournis par l'aréomètre, n'ont aucune influence sur la marche générale des bois flottés.

Le profil en long (*fig.* 5) passant par les points A du profil en travers (*fig.* 4), B du profil en travers (*fig.* 3), C du profil en travers (*fig.* 2) et se raccordant au nord des Açores avec un tracé du *Challenger,* fournit grossièrement la ligne de crête du Gulf-Stream au mois de mai. Cette crête est encore comparable à celle d'un cours d'eau; elle est plus élevée à sa source qu'à son embouchure, de sorte que la pente, considérable en amont, alors que le

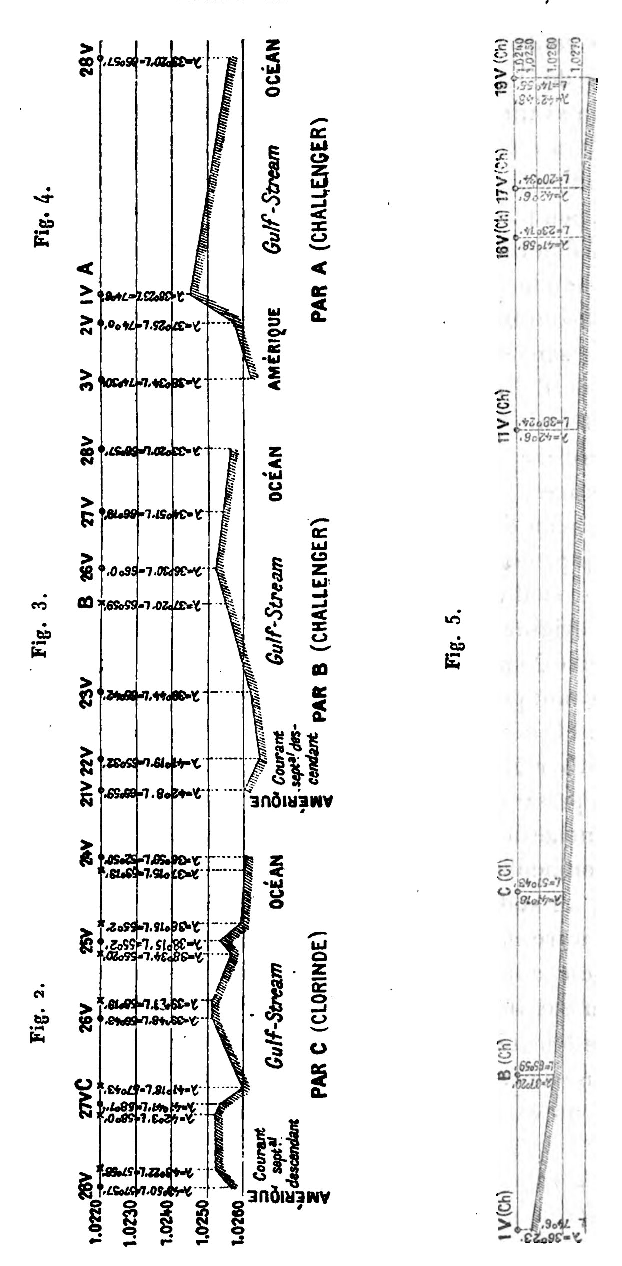


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

fleuve coule avec une grande vitesse, s'affaiblit après les bancs de Terre-Neuve et finit par devenir presque de niveau avant les Açores. Les eaux du Gulf-Stream se sont étendues en large nappe sans profondeur; elles se sont refroidies par leur mélange avec les eaux froides, de densité à peu près égale, venues du nord, et par le contact des vents dominants de sud-ouest qui vont porter leur humidité chaude sur les régions occidentales de l'Europe. Le grand courant du golfe n'existe plus; il n'en reste qu'une dérive sans force soumise à toutes les irrégularités provenant de l'alternance des saisons, des vents, de la pluie : il a terminé son cours absolument comme un fleuve, d'abord majestueux et puissant, qui s'est perdu dans des marécages.

Le plan des densités, reporté sur la carte de la Marine n° 1437, est aussi instructif dans le voisinage de Terre-Neuve, et il vient appuyer la théorie que nous avons émise sur l'origine des bancs de Terre-Neuve ([1]).

Terre-Neuve est environnée de trois courants; l'un d'eux, le courant polaire oriental, suit la côte du Labrador qui, limitant le détroit de Davis, est dirigée du nord-ouest au sud-est; il arrive au nord de Terre-Neuve, longe le cap Bauld, puis, passant au large de la baie Blanche et se rapprochant davantage de terre au cap Fréhel, il vient se heurter presque perpendiculairement au Gulf-Stream coulant de l'ouest à l'est, au sud des bancs de Terre-Neuve. Entre Belle-Isle et la terre, sa densité est de 1,0244; le cap Bauld ne dévie pas son cours et nous retrouvons encore les mêmes densités jusqu'aux îles Saint-Julien, au sud de la baie aux Lièvres. Cette densité éprouve au même endroit de fortes variations, à cause des nombreux icebergs charriés par le courant qui les fond et aussi à cause du voisinage de la côte de l'île

---

([1]) J. Thoulet, *Observations faites à Terre-Neuve* (*Revue maritime et coloniale*, p. 425, mai 1887).

comparable à une énorme éponge imbibée d'eau douce qu'elle déverse continuellement dans la mer. Quoi qu'il en soit, depuis les îles Saint-Julien, le courant s'écarte toujours davantage du rivage, dont il ne se rapproche qu'au cap Fréhel, et il laisse, au fond du cul-de-sac formé par la baie Blanche et la baie Notre-Dame, un amas considérable d'eau légère relativement stagnante. Je n'ai malheureusement pas visité ces parages si intéressants et je ne peux que former une hypothèse sur la marche du courant polaire depuis la baie Blanche jusqu'au croisement de la route suivie par la *Clorinde* dans son voyage de retour. En revanche, les densités prises sur cette route montrent bien la rencontre du courant polaire oriental avec le Gulf-Stream. Les eaux du nord, après s'être en partie déversées latéralement dans l'océan à l'est de Terre-Neuve, malgré leur basse température, ont une densité *inférieure* à celle des eaux du Gulf-Stream; elles flottent donc *par-dessus* ces dernières animées d'une vitesse plus considérable; elles sont par conséquent dans les meilleures conditions pour se mélanger avec elles.

La réunion des eaux s'opère surtout sur le grand banc de Terre-Nenve jusqu'au point où la *Clorinde* a passé le 9 octobre 1886 ($\lambda = 45°6'$, $L = 41°30'$), où la densité de 1,0255, en moyenne, s'élève brusquement à 1,0261, 1,0262 et 1,0263, vers le banc Milne. Le courant polaire produit d'énormes remous à gauche et surtout à droite de son cours. La pente est, il est vrai, plus abrupte sur la rive gauche, mais, d'autre part, la vitesse des eaux, accélérée par le sens de la rotation du globe terrestre, les pousse davantage sur la droite, vers le nord-ouest, où elles rencontrent les courants venus des environs du détroit de Cabot, par-dessus les bancs du sud de Terre-Neuve. Sans la rotation de la Terre, ces bancs se trouveraient probablement reportés vers l'est. On s'explique ainsi le transport des icebergs vers le sud dans ces parages et la façon dont ils franchissent le Gulf-Stream

en se distribuant sur une surface en éventail. Le courant polaire qui les amène ne passe point par-dessous le Gulf-Stream, il ne chasse point les montagnes de glace par leur pied immergé, comme on le supposait alors que l'importance trop exclusive accordée à la température faisait perdre de vue le caractère décisif du poids spécifique plus faible des eaux venues du nord. Les deux courants se mélangent; les eaux lentes du courant polaire ont leur vitesse presque anéantie : les eaux rapides du Gulf-Stream, déjà ralenties par le choc du courant occidental débouchant du détroit de Cabot, perdent la plus grande partie de celle qu'elles possédaient encore; les unes et les autres s'étalent en nappe et les icebergs, entraînés par cette dérive, poussés par les remous, activant mécaniquement ce brassage d'eaux différentes, rongés à leur base, fondus dans leur portion aérienne, modifiant sans cesse la position de leur centre de gravité, chavirent sur eux-mêmes et ne tardent pas à disparaître au sud des bancs de Terre-Neuve. On remarque que les icebergs sont d'autant plus déchiquetés qu'ils se sont avancés davantage dans le sud; j'ai observé le fait sur tous ceux que j'ai rencontrés sur la côte est de l'île. Le volume total n'a pas autant d'importance qu'on serait tenté de lui en attribuer; un iceberg moyen très massif a devant lui une durée probable d'existence beaucoup plus considérable qu'un immense iceberg percé de cavernes, coupé de vallées, dentelé en aiguilles ; ce dernier est dans un état d'équilibre instable, il ne tardera pas à chavirer et se brisera alors en un très grand nombre de menus fragments. Il n'est pas rare de traverser de ces bancs de glaçons, oscillant à la houle, débris d'un iceberg qui vient en quelque sorte de se pulvériser d'un seul coup.

La considération des densités brutes des eaux de mer me paraît éclaircir bien des questions controversées. En n'étudiant le Gulf-Stream que par le thermomètre, en cherchant vainement à tout expliquer par la température, les savants

ont à leur insu subi la vieille influence de Franklin ([1]). En général, lorsqu'il s'agit d'observations, moins on fait de corrections, moins on dissèque les phénomènes naturels, plus on les prend en bloc, dans toute leur complexité, et plus on a de chances d'approcher de la vérité. Un observateur n'est pas un expérimentateur; chacun d'eux a sa méthode scientifique distincte.

La mer de Cabot, du détroit de Belle-Isle au détroit de Cabot, est un grand lac d'eau peu salée limité par la côte occidentale de Terre-Neuve, le Labrador, le Canada, le Nouveau-Brunswick, l'île du Prince Édouard et le Cap Breton : c'est l'estuaire saumâtre du fleuve Saint-Laurent, dont la véritable embouchure est le détroit de Cabot et dont le delta sous-marin est l'ensemble des bancs qui s'étendent depuis le grand Banc et suivent les côtes de la Nouvelle-Écosse et des États-Unis.

Au détroit de Belle-Isle, le faible courant polaire occidental qui prend alors naissance est encore un peu salé, mais sa densité est très variable; cependant fort peu d'icebergs échappent au courant oriental et pénètrent dans la mer de Cabot pour s'y fondre. Au milieu du détroit et près de la baie Forteau, j'ai trouvé 1,0249 et 1,0232 en deux points fort rapprochés. Comme tous les courants, celui-ci est composé de filets parallèles et distincts aussi bien en densité qu'en température. A mesure qu'il suit la côte ouest de Terre-Neuve, la seule qu'il m'ait été donné d'étudier, ses eaux deviennent plus légères; le changement s'effectue déjà à la hauteur de la baie Sainte-Marguerite. Les eaux douces si abondantes des contrées environnantes se déversent dans ce vaste bassin où arrive à son tour le fleuve Saint-Laurent avec son énorme volume d'eau douce. Ainsi que l'indiquent les densités prises en travers du détroit de Cabot, qui sont successivement, du cap de Raye à l'île Saint-Paul, 1,0249,

([1]) Franklin, *La navigation par le thermomètre.*

1,0230, 1,0218, et de l'île Saint-Paul au cap Nord 1,0206 et 1,0201, la masse principale d'eau douce s'échappe entre Anticosti et le cap Gaspé, longe, en se salant lentement par mélange avec les eaux environnantes, la ligne des fonds de 100^m qui en indique grossièrement la limite, passe entre l'île Saint-Paul et le cap Nord, devant l'embouchure de Spanish River, au large de l'île Scatari et, heurtant le Gulf-Stream qui la coupe perpendiculairement, incapable de remonter la contre-pente indiquée pour celui-ci par les profils en travers (*fig.* 2, 3 et 4), oblique sa direction et descend la côte américaine jusqu'à la Floride, où il disparait peut-être parce que, réchauffé dans sa course vers le sud, il s'est ralenti, a pris une densité voisine de celle des eaux du Gulf-Stream qui, douées d'une vitesse très considérable, les ont alors absorbées dans leur masse ou peut-être encore parce que ce courant froid a passé par-dessous le gulf-stream. N'ayant pas visité ces parages, je me garde d'émettre une opinion. Du reste, tout courant d'un fluide dans un fluide implique très probablement dans la zone de contact l'existence d'un contre-courant de sens inverse créé par une sorte d'induction mécanique. Il serait facile de démontrer le fait expérimentalement et l'on apporterait ainsi une raison de plus pour expliquer la présence des deux contre-courants, l'un qui remonte vers le nord près du cap Raye, l'autre qui descend vers le sud en sens inverse du Gulf-Stream.

Le contre-courant entrant dans la mer de Cabot et accusé par la densité de 1,0249 près du cap de Raye donne naissance à d'innombrables remous, inversions de courants, variations, etc., qui font tournoyer sur place les glaces côtières et amoncellent au fond de la mer les détritus minéraux dont ces glaces étaient chargées et qu'elles ont laissé tomber en fondant. Nulle part les densités de l'eau ne sont aussi variables que sur les bancs, tout en restant néanmoins toujours inférieures à celles du Gulf-Stream.

En définitive, le nivellement de l'Océan par les densités brutes où sont condensées en un chiffre unique la température et la salure, est d'accord avec tout ce que l'on connaît des courants de l'Atlantique nord et appuie l'opinion qui attribue les courants marins à des différences de densité de l'eau, c'est-à-dire à l'évaporation comme cause principale à laquelle viennent s'adjoindre un grand nombre de causes secondaires, rotation de la Terre, contour des côtes, marées, voisinage de bassins d'eau douce plus ou moins abondants, régime des pluies, des vents et d'autres encore. Mais il convient d'ajouter que les courants n'ont point une direction et un régime fixes; conséquences de la climatologie générale du globe, ils éprouvent les mêmes oscillations que celle-ci. Des mesures nombreuses et simultanées permettront seules de les connaître en détail. En d'autres termes, la carte orographique de la mer par courbes de niveau d'égale densité, telles qu'elles résultent d'une mesure aréométrique dressée pour chaque mois ou tout au moins pour chaque saison de l'année, montrera aussi nettement qu'une carte orographique terrestre la pente des eaux et par conséquent l'économie des courants marins, ces fleuves qui, eux aussi, descendent sans cesse des montagnes vers les vallées de l'Océan.

RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION DU CHLORE SUR UN GROUPE DE COMPOSÉS APPARTENANT A LA SÉRIE AROMATIQUE;

PAR M. H. GAUTIER.

INTRODUCTION.

Le nombre des produits chlorés qui peuvent être considérés comme dérivant d'un composé organique par une

substitution du chlore à l'hydrogène est aujourd'hui assez considérable, mais le nombre de ceux qui ont été obtenus par une substitution directe est relativement restreint. Parmi ceux-ci, on peut citer : dans la série grasse, les dérivés chlorés de la plupart des hydrocarbures saturés, de l'acide acétique, de l'acétone et de l'oxyde d'éthyle; dans la série aromatique, quelques dérivés de la benzine et de ses homologues, du phénol, de l'acide benzoïque et du méthylbenzoyle.

A mesure que les expériences de chloruration directe se multiplièrent, on reconnut bientôt que, dans la réaction du chlore sur un produit organique, il se formait simultanément plusieurs corps présentant la même composition et doués cependant de propriétés différentes.

C'est ainsi, par exemple, qu'en faisant réagir le chlore sur le chlorure d'isopropyle, MM. Friedel et Silva [1] ont obtenu deux dichloropropanes : le chlorure de propylène et le méthylchloracétol, qui se distinguent nettement par leurs propriétés physiques et dont les formules de constitution

$$CH^3 - CHCl - CH^2Cl, \quad CH^3 - CCl^2 - CH^3$$

mettent bien en évidence les transformations qu'ils pourront éprouver. Tandis que, sous l'influence de l'eau, par exemple, le premier donnera le propylglycol primaire secondaire $CH^3 - CHOH - CH^2OH$, le second engendrera l'acétone $CH^3 - CO - CH^3$.

Dans la série aromatique, la production de composés isomères a de même été observée. Ainsi, MM. Beilstein et Geitner [2] ont montré que, par chloruration directe du toluène, il se forme, à côté du chlorure de benzyle isolé

---

[1] Friedel et Silva, *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 3.
[2] Beilstein et Geitner, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 331.



par H. Deville et étudié par Canizzaro, des produits qui s'en distinguent surtout par la stabilité du chlore qu'ils renferment. Ce chlore, en particulier, n'est pas remplaçable par le radical acétyle; le cyanure de potassium est incapable d'y réaliser la substitution du cyanogène au chlore.

A partir de cette époque, un certain nombre de travaux ont été entrepris dans le but de déterminer quelles étaient les conditions nécessaires à la production de tel ou tel isomère.

C'est principalement sur des produits de la série aromatique que les expériences ont été faites; car c'est entre deux isomères provenant l'un d'une substitution dans le noyau, l'autre d'une substitution dans la chaîne, que les différences de propriétés sont le plus accentuées.

Si l'on considère, en effet, deux isomères appartenant à la série grasse, ou bien à la série aromatique, mais provenant alors tous deux d'une substitution dans le noyau ou tous deux d'une substitution dans la chaîne, on s'aperçoit que les différences portent presque uniquement sur des propriétés physiques et, si, dans certains cas, ces deux isomères subissent des transformations différentes de la part du même réactif, les réactions parallèles auxquelles ils donnent naissance sous l'influence d'autres réactifs font penser que ces différences ne sont qu'apparentes. Elles peuvent s'expliquer par la formation d'un composé intermédiaire peu stable qui, par sa décomposition, fournirait le corps considéré, à tort, comme le véritable produit de la réaction.

Dans le présent travail, je ne me suis occupé que de produits appartenant à la série aromatique et je me suis proposé, non pas d'obtenir un grand nombre de corps nouveaux, mais de rechercher si les procédés indiqués comme permettant de produire une substitution à l'hydrogène d'un élément halogène, soit dans le noyau, soit dans

les chaînes, procédés qui n'ont été établis que par des expériences relatives aux hydrocarbures, s'appliqueraient encore à des composés d'une constitution différente.

J'ai choisi comme type de ces corps le méthylbenzoyle, qui renferme dans sa molécule un groupement fortement électro-négatif, tandis que les carbures ne contiennent que des groupements électro-positifs. Les résultats auxquels je suis arrivé m'ont conduit à essayer l'action du chlore sur des corps renfermant le même groupement électro-négatif (CO), tels que l'aldéhyde benzoïque, le chlorure de benzoyle, la benzophénone, et sur un composé de constitution analogue, le benzonitrile.

Je ferai précéder l'exposé de mes recherches d'une *Partie historique* dans laquelle je rappellerai les résultats obtenus jusqu'à ce jour dans la chloruration des hydrocarbures aromatiques; puis je diviserai mes expériences en deux Parties. Dans la première, j'indiquerai l'action du chlore soit seul, soit en présence d'iode ou de chlorure d'aluminium, à la lumière ou dans l'obscurité, sur la série des substances citées plus haut; dans la seconde, je décrirai les procédés qui me semblent les plus avantageux pour obtenir purs quelques-uns des dérivés chloro-substitués des corps précédemment étudiés, ainsi que les propriétés de ces composés.

HISTORIQUE.

MM. Beilstein et Geitner (1) sont les premiers qui se soient occupés des conditions nécessaires à la formation d'un produit chloré dans le noyau ou dans la chaîne par l'action du chlore sur un hydrocarbure aromatique. Leurs expériences portèrent tout d'abord sur le toluène et ils reconnurent que, lorsqu'on fait réagir le chlore sur le toluène maintenu à sa température d'ébullition, la substitu-

---

(1) BEILSTEIN et GEITNER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 332.

tion a lieu exclusivement dans la chaîne ; que si, au contraire, on opère à froid, on obtient, à côté du chlorure de benzyle, des dérivés du toluène chlorés dans le noyau, et la proportion de ceux-ci est d'autant plus élevée que la température à laquelle on a opéré était plus basse.

De ces expériences et de celles qu'ils firent sur le xylène et quelques hydrocarbures supérieurs, ils tirèrent la conclusion suivante : « *A température élevée, la substitution du chlore à l'hydrogène a lieu dans la chaîne ; à froid, elle se produit dans le noyau.* »

Ces savants remarquèrent que l'action du chlore à froid ne permettait pas d'obtenir le toluène chloré exempt de chlorure de benzyle, à cause des élévations locales de températures qui résultaient de la réaction elle-même, et ils eurent l'idée d'opérer la chloruration en présence de l'iode, dont l'emploi avait été indiqué par M. Hugo Muller ([1]) pour faciliter l'action du chlore sur un certain nombre de composés. M. Hugo Muller avait, au moyen de ce réactif, transformé la benzine en dérivés chloro-substitués sans observer simultanément, dans ces conditions, la formation des produits d'addition que donne le chlore en réagissant seul sur la benzine.

En dirigeant un courant de chlore dans du toluène tenant de l'iode en dissolution, MM. Beilstein et Geitner observèrent un dégagement régulier d'acide chlorhydrique et constatèrent que la substitution se produisait uniquement dans le noyau même lorsqu'on élevait la température.

Plus tard, MM. Beilstein et Kuhlberg ([2]) répétèrent les mêmes expériences, en partant non plus du toluène, mais du chlorure de benzyle ou des différents toluènes chlorés.

([1]) Hugo Muller, *Journal of the chemical Society*; 1862, p. 41.
([2]) Beilstein et Kuhlberg, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 317.

Les résultats furent les mêmes et indépendants de la quantité ou de la position du chlore primitivement contenu dans la substance soumise à l'expérience. La substitution avait toujours lieu dans le noyau en présence de l'iode, dans la chaîne en l'absence d'iode et à température élevée.

M. Aronheim [1], en recherchant un liquide qui pût dissoudre le pentachlorure de molybdène sans l'altérer, essaya la benzine et observa un dégagement d'acide chlorhydrique en chauffant ensemble ces deux corps. Il pensa dès lors à employer cette substance comme agent de chloruration et constata que le chlore, en réagissant sur les hydrocarbures de la série aromatique en présence de pentachlorure de molybdène, se substitue à l'hydrogène exclusivement dans le noyau, même si l'on opère à la température de 100°.

M. Page [2], dans un travail plus récent sur l'emploi des chlorures inorganiques comme agents de chloruration, indique le chlorure de fer et le chlorure de thallium comme permettant, eux aussi, de réaliser des substitutions dans le noyau.

Le chlorure d'aluminium, au moyen duquel on peut réaliser si facilement des substitutions dans le noyau, a été employé avec succès par MM. Friedel et Crafts [3] pour faire réagir le brome sur un mélange d'hydrocarbures isomères et en déterminer ainsi les proportions. M. Leroy [4] s'est servi du même réactif pour préparer différentes benzines bromées. M. Gustavson [5] a utilisé le bromure du même métal pour introduire le chlore et le brome dans le noyau d'un hydrocarbure aromatique.

---

(1) Aronheim, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. VIII, p. 1400.

(2) Page, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCXXV, p. 203.

(3) Friedel et Crafts, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1218.

(4) Leroy, *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 210.

(5) Gustavson, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. X, p. 1101.

A côté de tous ces agents de chloruration, en présence desquels l'introduction de l'élément halogène dans un hydrocarbure aromatique n'a jamais lieu que dans le noyau, il existe un autre chlorure qui, lui, ne produit que des substitutions dans les chaînes : c'est le perchlorure de phosphore. L'emploi de ce réactif, indiqué par M. Colson et moi ([1]), nous a permis de préparer la série presque complète des dérivés xyléniques chlorés dans les chaînes.

Enfin, tout récemment, M. Schramm ([2]), dans une série de recherches très intéressantes, a nettement précisé l'influence qu'un agent d'ordre physique, la lumière, exerce dans les chlorurations et bromurations d'hydrocarbures aromatiques. Ce savant a montré que, même à la température de 0°, le chlore et le brome se substituent dans les chaînes lorsqu'on opère à la lumière solaire directe. Ses expériences ont porté principalement sur le toluène, sur le parabromotoluène et sur l'éthylbenzine. Avec ce dernier carbure, la substitution dans la chaîne se produit à 0° sous la seule influence de la lumière diffuse.

Je terminerai cet exposé sommaire des procédés employés jusqu'à ce jour pour introduire un halogène dans une molécule organique, en rappelant les résultats auxquels sont arrivés MM. Krafft et Merz ([3]) et, après eux, M. Ruoff ([4]), en poussant l'action du chlore aussi loin que possible. Ces savants ont observé que, dans ces circonstances, tous les composés organiques sont détruits et que

---

([1]) COLSON et GAUTIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XI, p. 19.

([2]) SCHRAMM, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XVIII, p. 350 et 607.

([3]) KRAFFT et MERZ, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. VIII, p. 1296.

([4]) RUOFF, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. IX, p. 1408.

l'on obtient finalement de la benzine perchlorée, du tétrachlorure et du sesquichlorure de carbone.

Tels sont les différents faits observés jusqu'à ce jour dans la chloruration des hydrocarbures aromatiques, et que j'ai cru devoir rappeler avant de commencer l'exposé des recherches qui font l'objet de ce Mémoire.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DU CHLORE SEUL SUR LE MÉTHYLBENZOYLE ET SES DÉRIVÉS CHLORÉS DANS LA CHAINE.

L'action du chlore à température élevée sur le méthylbenzoyle est connue depuis longtemps déjà. M. Graebe (1) a employé ce procédé pour préparer le méthylbenzoyle monochloré $C^6H^5-CO-CH^2Cl$. Plus tard, M. Dyckerhoff (2) étudia l'action du chlore dans les mêmes conditions sur ce composé et, sans vouloir discuter pour le moment les résultats auxquels il est arrivé, quant à la nature des produits obtenus, il n'observa pas la formation de produits substitués dans le noyau. Le méthylbenzoyle et ses dérivés chlorés dans les chaînes se comportent donc à température élevée comme l'indique la règle de MM. Beilstein et Geitner.

Quant à l'action à froid, elle n'a pas encore été étudiée; c'est de celle-ci que je veux m'occuper ici.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans du méthylbenzoyle exposé à la lumière diffuse, il se manifeste immédiatement une action extrêmement énergique; le liquide

---

(1) Graebe, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 34.

(2) Dyckerhoff, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. X, p. 531.

s'échauffe et, si le courant de chlore est un peu rapide, il n'est pas rare de voir la température s'élever jusqu'à 150°. A mesure que la chloruration s'avance, l'action devient moins vive et, lorsque la température atteint de nouveau 20°, c'est à peine si l'on observe un dégagement d'acide chlorhydrique.

L'opération a été arrêtée à ce moment ; le produit distillé passe entièrement à 140°-147° sous une pression de 25^{mm} de mercure. Un dosage de chlore a donné :

Matière employée...........	0^{gr},3155
Chlorure d'argent..........	0^{gr},5000

d'où, en centièmes,

Cl.........................	39,18

Nous avons affaire à un produit bichloré renfermant un peu de dérivé trichloré. Soumis à l'oxydation au moyen d'une solution alcaline de permanganate de potassium, il ne donne que de l'acide benzoïque fusible à 121° ; le chlore s'est donc porté uniquement dans la chaîne.

L'opération comme elle vient d'être décrite n'est pas, à proprement parler, une chloruration à froid ; j'ai tenu à la répéter en évitant complètement toute élévation de température.

Dans une première expérience, le ballon était refroidi au moyen d'un courant d'eau froide et sa température n'a pas dépassé 15° ou 20° ; dans une seconde, il était entouré de glace et l'on avait ajouté un peu de sulfure de carbone pour empêcher la solidification du méthylbenzoyle. La réaction est moins rapide : tandis qu'avec 50^{gr} de méthylbenzoyle il faut deux heures pour la réaliser dans le premier cas, il en faut quatre ou cinq dans le second. Mais elle semble aller aussi loin, car les dosages

de chlore de ces deux produits m'ont donné respectivement :

		gr
I.	Matière employée...........	0,2900
	Chlorure d'argent...........	0,4650
II.	Matière employée...........	0,3180
	Chlorure d'argent...........	0,5065

ou, en centièmes,

	I.	II.
Cl.................	39,64	39,38

Ces produits ont été soumis à l'oxydation toujours au moyen du même réactif. J'ai obtenu avec le premier produit un acide fusible à 121°, avec le second un acide fusible à 120°.

Aucun de ces deux acides ne communiquait de coloration verte à la flamme en présence de l'oxyde de cuivre. Le dernier acide ne possédant pas exactement le point de fusion de l'acide benzoïque, j'y ai dosé le chlore :

Matière employée..........	$0^{gr},2875$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},0050$

d'où, en centièmes,

Cl...........................	0,43

Ceci correspond à la formation d'environ 1 pour 100 de dérivé chloré dans le noyau ; mais, si l'on remarque que l'eau mère d'où cet acide a été précipité a dû rester saturée d'acide benzoïque, que les acides chlorobenzoïques sont presque insolubles dans l'eau froide, on voit qu'en réalité la quantité de produit chloré dans le noyau est moindre que 1 pour 100. Il serait d'ailleurs possible que cette formation d'un produit chloré dans le noyau soit due à la présence du dissolvant.

Devant ces résultats, on peut se demander s'ils doivent être attribués à la fonction chimique du méthylbenzoyle ou bien à l'influence de la lumière et s'ils devraient, en cela, être rapprochés de ceux obtenus par M. Schramm ([1]) dans l'action du brome sur le toluène et l'éthylbenzine.

C'est dans le but de résoudre cette question que j'ai répété les mêmes expériences dans l'obscurité complète.

Dans 30gr de méthylbenzoyle, j'ai fait passer un courant de chlore; la température s'est élevée jusqu'à 80° environ, et, lorsque le ballon est revenu à la température ambiante, j'ai arrêté l'opération; le liquide avait subi une augmentation de poids de 15gr; c'est à peu près la quantité théorique pour un dérivé bichloré. Le dosage de chlore du produit brut a donné :

Matière employée..........	0gr,3020
Chlorure d'argent..........	0gr,4950

ou, en centièmes,

Cl..........................	40,52

L'opération est plus longue qu'à la lumière diffuse. L'oxydation du produit a donné uniquement de l'acide benzoïque fusible à 121°.

Un second essai a été fait avec la même quantité de méthylbenzoyle refroidi par un courant d'eau froide, toujours dans l'obscurité complète. L'opération est encore plus longue : elle a duré sept heures au lieu de quatre dans le cas précédent. Le dosage de chlore du produit brut a donné :

Matière employée..........	0gr,2875
Chlorure d'argent..........	0gr,4740

([1]) Schramm, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XVIII, p. 350.

ou, en centièmes,

Cl........................... 40,76

L'oxydation donne ici encore de l'acide benzoïque fusible à 121° et ne colorant pas la flamme en vert en présence de l'oxyde de cuivre.

La grande quantité de chaleur que l'on observe dans la chloruration directe du méthylbenzoyle est surtout due à la formation du dérivé monochloré. En prenant ce dernier corps, le dissolvant dans le chloroforme ou le sulfure de carbone et le soumettant à l'action du chlore, on n'observe aucune élévation de température; la substitution se produit cependant, car il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le chlore, dans ce cas encore, se porte uniquement dans la chaîne.

La formation du méthylbenzoyle trichloré est plus difficile à réaliser à la température ordinaire que celle des produits mono et bichlorés. Elle est facilitée par la lumière solaire directe; mais, même dans ces conditions, elle est très lente : ainsi un produit bichloré brut renfermant 38,75 de chlore pour 100, soumis à l'action du chlore à froid, n'en renfermait que 39,24 après quatre heures d'insolation.

On peut obtenir un produit assez riche en méthylbenzoyle trichloré pour qu'on puisse en extraire ce corps pur, comme je l'indiquerai plus loin, en opérant soit à 100° et à la lumière solaire directe, soit à 200° et à la lumière diffuse. Il faut de cinq à sept heures, suivant l'intensité de la lumière, pour réaliser la transformation.

En partant d'un produit bichloré brut à 38,75 de chlore pour 100, j'ai obtenu, au bout de six heures de chloruration à 100°, un liquide bouillant de 142° à 150° sous une pression de 25^{mm} de mercure, et qui m'a donné comme dosage de chlore :

Matière employée	0^{gr},2900
Chlorure d'argent	0^{gr},5765

ou, en centièmes,

Cl	49,15

En arrêtant la chloruration avant qu'elle soit aussi avancée, j'ai eu un produit renfermant 46,57 de chlore pour 100 et dont l'oxydation a donné exclusivement de l'acide benzoïque fusible à 121°.

Il me restait enfin à essayer l'action du chlore sur le méthylbenzoyle trichloré.

On pouvait faire ici trois hypothèses : ou bien le chlore ne réagirait pas sur le méthylbenzoyle trichloré, ou bien il réagirait et il se produirait alors une substitution dans le noyau, ou, enfin, il y aurait scission de la molécule, formation de chlorure de benzoyle et de tétrachlorure ou de sesquichlorure de carbone. Cette réaction serait alors de l'ordre de celles observées par MM. Krafft, Merz et Ruoff dans les chlorurations ultimes des substances aromatiques. M. Dyckerhoff (1), qui s'était occupé de l'action du chlore à température élevée, n'avait pas observé la formation de méthylbenzoyle trichloré dans ces conditions et avait obtenu comme dernier produit du chlorure de benzoyle, sans constater cependant la présence d'aucun chlorure de carbone.

Les expériences que j'ai décrites plus haut prouvent que le méthylbenzoyle trichloré peut s'obtenir par chloruration directe du méthylbenzoyle, si l'on ne dépasse pas la température de 200°. C'est le produit ainsi préparé qui m'a servi dans les essais suivants.

A la température ordinaire, je n'ai constaté aucune action du chlore sur le méthylbenzoyle trichloré.

(1) Dyckerhoff, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. X, p. 531.

A 200°, le chlore réagit sur ce composé, mais d'une manière excessivement lente. J'ai pris 50^{gr} de méthylbenzoyle trichloré brut renfermant 50,50 de chlorure pour 100 et j'y ai fait passer un courant de chlore pendant trente heures. Le liquide obtenu a été distillé sous pression réduite. La majeure partie a passé à 214°-217° sous une pression de 150^{mm} de mercure; le reste a passé entre 217° et 230°. Le dosage de chlore de la première fraction a donné :

Matière employée..........	0^{gr},3020
Chlorure d'argent..........	0^{gr},6960

ou, en centièmes,

		$C^8H^4Cl^4O$.	$C^8H^3Cl^5O$.
Cl.......	56,98	55,04	60,68

La teneur en chlore de la fraction considérée indique donc un mélange de dérivés tétra et pentachlorés.

Ce liquide a été oxydé au moyen d'une solution concentrée de potasse; il s'est dégagé du chloroforme et le sel de potassium, traité par un acide, a donné un précipité blanc, qui a été lavé puis desséché. En présence de l'oxyde de cuivre, il communique à la flamme une coloration verte intense. Le point de fusion de cet acide est loin d'être net; il fond entre 118° et 125° et est vraisemblablement constitué par un mélange d'acide benzoïque et de ses dérivés mono et bichlorés; c'est ce qu'indiquerait du moins son dosage de chlore :

Matière employée..........	0^{gr},2820
Chlorure d'argent..........	0^{gr},2590

ou, en centièmes,

		$C^7H^5ClO^2$.
Cl.................	22,70	22,68

Ainsi donc le chlore se substitue dans le noyau du mé-

thylbenzoyle lorsque l'hydrogène de la chaîne a été totalement remplacé, et je n'ai pas observé la formation de chlorure de benzoyle.

J'ai répété l'expérience de M. Dyckerhoff, dans les conditions mêmes où il s'était placé; le liquide a été constamment maintenu en ébullition : c'est dire que sa température était voisine de 250° à la fin de l'opération. J'ai ainsi obtenu une masse goudronneuse qui m'a donné, à la distillation, une très faible quantité de chlorure de benzoyle.

Cette différence d'action du chlore dans les deux cas précédemment cités est facile à expliquer. Lorsqu'on fait passer le chlore dans le méthylbenzoyle bouillant, il se transforme d'abord en dérivé monochloré et la température de la masse s'élève à 244°, température d'ébullition du méthylbenzoyle monochloré; mais, à cette température, le méthylbenzoyle bichloré qui tend à se former se décompose assez rapidement; le méthylbenzoyle trichloré subit aussi une légère décomposition, de sorte que le chlore ne réagit plus sur les dérivés chlorés du méthylbenzoyle, mais bien sur leurs produits de décomposition, et il n'est pas étonnant alors que les produits obtenus soient différents de ceux que l'on obtient en évitant l'altération des produits intermédiaires.

ACTION DU CHLORE EN PRÉSENCE DE L'IODE OU DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LE MÉTHYLBENZOYLE ET SES DÉRIVÉS CHLORÉS DANS LA CHAINE.

L'élévation de température, aussi bien que l'exposition à la lumière, ayant une grande influence sur la rapidité de la réaction pour la substitution dans la chaîne, ainsi que je l'ai montré précédemment, toutes les expériences qui vont suivre ont été réalisées à froid et dans l'obscurité.

On a fait dissoudre 5^{gr} d'iode dans 50^{gr} de méthylbenzoyle, et l'on a dirigé dans la dissolution un courant de chlore aussi lent que possible, pour éviter toute élévation de température. Le ballon était plongé dans de l'eau à 7° ou 8°. Après réaction, le liquide obtenu a été agité avec une dissolution concentrée de bisulfite de sodium, pour enlever l'iode libre. Il a été ensuite séché sur du chlorure de calcium et soumis à la distillation sous une pression de 40^{mm} de mercure. Presque tout passe au-dessous de 170°. Ce liquide se solidifie en grande partie par addition d'un cristal de méthylbenzoyle bichloré $C^6H^5-CO-CHCl^2$. Le dosage de chlore a donné :

Matière employée..........	$0^{gr},3200$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},5310$

d'où, en centièmes,

Cl..........................	41,02

Soumis à l'oxydation au moyen du permanganate de potassium, il se transforme en acide benzoïque fusible à 121° et ne donnant pas de coloration à la flamme en présence de l'oxyde de cuivre.

On a fait une autre opération dans les mêmes conditions, mais en employant 10^{gr} d'iode au lieu de 5^{gr} ; les résultats ont été les mêmes : toujours chloruration dans la chaîne.

Même résultat aussi en partant du méthylbenzoyle monochloré. Celui-ci avait été dissous dans le tétrachlorure de carbone et non dans le sulfure de carbone, car ce dernier, en présence de l'iode, se transforme en tétrachlorure de carbone et chlorure de soufre. Pour 20^{gr} de méthylbenzoyle chloré, on avait pris 4^{gr} d'iode.

Enfin, en partant de méthylbenzoyle bichloré brut à 38,75 pour 100 de chlore, additionné du dixième de son

poids d'iode, on est arrivé à un liquide renfermant 47,07 pour 100 de chlore :

Matière employée..........	$0^{gr},3330$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},6340$

ou, en centièmes,

Cl..........................	47,07

Ce produit a été soumis à l'oxydation. L'acide obtenu colore la flamme en vert en présence de l'oxyde de cuivre et fond peu nettement entre 115° et 120°. Dans ce cas seulement, il y a donc eu formation, mais encore en quantité assez faible, de produits chlorés dans le noyau.

Les résultats ont été à peu près les mêmes en employant, au lieu d'iode, le chlorure d'aluminium comme agent de chloruration.

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium à du méthylbenzoyle, il se manifeste immédiatement un grand dégagement de chaleur et, par refroidissement, on obtient une masse plus ou moins pâteuse suivant la quantité de chlorure d'aluminium employée.

J'ai pris 50^{gr} de méthylbenzoyle, 100^{gr} de sulfure de carbone et j'y ai ajouté, par petites portions, 5^{gr} de chlorure d'aluminium; puis j'ai fait passer un courant de chlore assez lent, le ballon étant plongé dans l'eau froide et maintenu à l'obscurité.

La réaction terminée, on a jeté le tout dans l'eau, décanté et séché le produit sur du chlorure de calcium. Le sulfure de carbone a été chassé au bain-marie, puis le liquide a été distillé, sous pression réduite de 25^{mm} de mercure. L'ébullition commença à 142° et la majeure partie du liquide a passé entre 142° et 145°. Ce liquide, refroidi par un mélange d'acide chlorhydrique et de sulfate de sodium, s'est pris en masse par addition d'un cristal de méthylbenzoyle bichloré $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHCl^2$,

mais est redevenu liquide à la température du laboratoire. Le produit a donné comme dosage de chlore :

Matière employée..........	$0^{gr},3330$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},5105$

ou, en centièmes,

Cl..........................	37,90

Soumis à l'oxydation, il donne un acide fusible à 123°, communiquant à la flamme une coloration verte très faible en présence de l'oxyde de cuivre. Le chlore de cet acide a été dosé :

Matière employée..........	$0^{gr},3125$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},0100$

ou, en centièmes,

Cl..........................	0,79

Une seconde opération a été faite en refroidissant à 0°, toujours dans l'obscurité, et en employant pour le même poids de méthylbenzoyle et de sulfure de carbone une quantité double de chlorure d'aluminium. Le liquide obtenu se solidifie dans les mêmes conditions que le précédent. La teneur en chlore est un peu plus élevée, mais cela tient au temps pendant lequel on a laissé le chlore réagir :

Matière employée..........	$0^{gr},3280$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},5320$

ou, en centièmes,

Cl..........................	40,10

L'acide provenant de l'oxydation fond à 120°, communique une légère coloration verte à la flamme en

présence de l'oxyde de cuivre, et a donné pour le dosage du chlore :

Matière employée..........	$0^{gr},2800$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},0130$

ou, en centièmes,

Cl............................	1,15

On a fait aussi une opération en partant de méthylbenzoyle bichloré brut à 38,75 de chlore pour 100 comme avec l'iode. Le produit obtenu titrait 42,12 de chlore pour 100 ; l'acide provenant de l'oxydation colore légèrement la flamme en vert et fond entre 115° et 118°.

En résumé, l'action du chlore à basse température et dans l'obscurité, sur le méthylbenzoyle et sur les méthylbenzoyles chlorés dans la chaîne, mais renfermant encore de l'hydrogène substituable, est toujours la même ; la substitution se produit dans la chaîne, que l'on opère soit avec le chlore seul, soit avec celui-ci en présence de réactifs tels que l'iode ou le chlorure d'aluminium, qui, pour les carbures aromatiques, ne donnent que des substitutions dans le noyau. La petite quantité de produits chlorés dans le noyau que nous avons observée dans quelques cas ne change pas le sens général de la réaction.

Je ferai remarquer que la quantité de produits chlorés dans le noyau, tout en étant très faible, est un peu plus élevée en présence du chlorure d'aluminium qu'en présence de l'iode. Ce dernier semble donc être ici un agent de chloruration moins énergique que le premier. Nous verrons que le contraire a lieu avec d'autres corps, en particulier pour le chlorure de benzoyle et la benzophénone.

ACTION DE L'EAU DE CHLORE SUR LE MÉTHYLBENZOYLE.

Parmi les procédés qui permettent de substituer un halogène (chlore ou brome) dans une molécule organique, il en est un qui, jusqu'à ce jour, a été peu employé, mais n'a jamais donné lieu qu'à des substitutions dans le noyau : c'est celui qui consiste à faire réagir, sur la substance considérée, l'halogène en dissolution dans l'eau.

L'eau de brome a été d'abord employée par Stenhouse (1); en la faisant réagir sur l'orcine, il a obtenu la tribromorcine. L'action subséquente de l'eau de brome sur ce composé ne donne pas lieu à une substitution de brome à l'hydrogène du méthyle : le brome se substitue dans l'oxhydrile. Plus tard, M. Hlasiwetz (2) transforma, au moyen du même réactif, la phloroglucine en son dérivé tribromé. Enfin, tout dernièrement, MM. Berthelot et Werner (3), puis M. Werner (4), ont employé avec avantage l'eau de brome pour déterminer les chaleurs de formation des produits de substitution bromés dérivés d'un grand nombre de phénols.

L'eau de chlore n'a pas, à ma connaissance, été employée dans le même but. J'ai songé à essayer son action sur le méthylbenzoyle, bien que, *a priori*, ce réactif présentât un inconvénient pour la substitution que j'avais en vue. On pouvait craindre, en effet, que ce liquide oxydant ne transformât une partie du méthylbenzoyle en acide benzoïque.

En laissant de côté cet inconvénient, qui n'est qu'apparent comme nous le verrons plus loin, l'eau de chlore

---

(1) STENHOUSE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 96.

(2) HLASIWETZ, *Jahresberichte der Chemie*, p. 702; 1855.

(3) BERTHELOT et WERNER, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 557, et t. VII, p. 117.

(4) WERNER, *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVI, p. 275.

présentait un grand avantage pour obtenir la substitution dans le noyau. Le chlore étant peu soluble dans l'eau, il fallait faire intervenir une quantité d'eau assez considérable et suffisante pour empêcher l'élévation de température résultant de la réaction ; si l'on ajoute à cela que, le méthylbenzoyle étant insoluble dans l'eau, les surfaces de contact des deux substances se trouveront notablement diminuées, la vitesse de la réaction, et par suite la quantité de chaleur dégagée dans un temps déterminé, se trouvera réduite dans le même rapport, on voit qu'en empêchant ainsi toute élévation de température on réalise les conditions les plus favorables pour les substitutions dans le noyau.

L'eau de chlore employée avait été préparée quelques heures avant l'expérience et, afin de la faire réagir en quantité théorique, le chlore y a été dosé au moyen de l'iodure de potassium et d'une dissolution titrée d'hyposulfite de sodium. Elle renfermait $7^{gr},27$ de chlore par litre.

Les quantités de chlore nécessaires pour produire la substitution de un, deux, trois atomes de chlore dans 30^{gr} ($\frac{1}{4}$ mol.) de méthylbenzoyle, sont respectivement $17^{gr},75$, 35^{gr}, $53^{gr},25$; soit en volume de l'eau de chlore considérée $2^{lit},450$, $4^{lit},900$, $7^{lit},350$. On a eu ainsi trois flacons qui ont été conservés à l'obscurité complète dans une cave, et agités tous les jours.

La réaction est excessivement lente, et au bout d'un mois seulement l'iodure de potassium ne donnait plus de coloration avec le liquide aqueux du premier flacon. La disparition totale du chlore, pour la substitution de deux et trois atomes, n'a été réalisée qu'après deux ou trois mois. Dans aucun des flacons on n'a observé la formation d'un corps solide.

Le liquide huileux du premier flacon a été séparé de l'eau et séché sur du chlorure de calcium ; au bout de

quelques jours, il a laissé déposer un corps solide qu'on a purifié par une filtration à la trompe, suivie d'un lavage à l'éther. Ce traitement, qui a provoqué une action très douloureuse sur la vue, m'a de suite indiqué que j'avais affaire à un produit de substitution dans la chaîne.

Le point de fusion de ce composé est à 58°. Le dosage du chlore a donné :

Matière employée..........	0gr,2670
Chlorure d'argent..........	0gr,2470

soit, en centièmes,

		Théorie pour C^8H^7ClO.
Cl...............	22,87	22,97

Ce même corps a été soumis à l'oxydation avec une solution alcaline de permanganate de potassium. L'addition d'acide chlorhydrique au liquide filtré et concentré a déterminé la formation d'un précipité acide que l'on a purifié par dissolution dans l'éther, pour éliminer la silice provenant de l'attaque du ballon. L'acide obtenu fond à 121° et ne renferme pas de chlore : c'est donc de l'acide benzoïque.

Ces propriétés caractérisent le méthylbenzoyle monochloré $C^6H^5-CO-CH^2Cl$.

Quant au liquide séparé de ce corps solide, il a une teneur en chlore voisine de celle qui correspond à un dérivé monochloré. L'analyse a donné :

Matière employée...........	0gr,3205
Chlorure d'argent..........	0gr,2840

d'où, en centièmes,

		C^8H^7ClO.
Cl...............	21,90	22,97

Mais, si on le soumet à la distillation, il passe d'abord

à 198° du méthylbenzoyle non attaqué, puis le thermomètre monte rapidement à 240° et, jusqu'à 250°, il distille un mélange de méthylbenzoyle mono et bichloré ne renfermant pas de chlore dans le noyau.

Ce mélange a été réuni aux liquides provenant des deuxième et troisième flacons; le tout a été soumis à la distillation sous une pression réduite de 110^{mm} de mercure. L'ébullition a commencé à 185° et a été arrêtée à 200°; il ne restait alors presque rien dans le récipient.

Ce liquide, constitué par un mélange de plusieurs dérivés chlorés, a été soumis à l'oxydation (toujours dans les mêmes conditions). L'acide obtenu ne renferme pas de chlore.

Le dosage du chlore de ce mélange a donné :

Matière employée..........	$0^{gr},3210$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},4010$

d'où, en centièmes,

Cl.........................	30,88

Ce nombre étant assez éloigné de celui qui correspond au dérivé bichloré, il était probable qu'une partie du chlore avait agi comme oxydant.

Le liquide aqueux a été évaporé après neutralisation par la potasse, afin d'éviter les entraînements possibles par la vapeur d'eau. On l'a ensuite traité par l'acide chlorhydrique, qui a déterminé la formation d'un précipité acide retenant avec lui une certaine quantité de chlorure de potassium. La masse a été desséchée; elle brûle difficilement à cause de la présence du chlorure de potassium : mais la flamme n'est pas bordée de vert, même en présence de l'oxyde de cuivre. En reprenant par l'éther, on a isolé l'acide benzoïque pur fusible à 121°. La quantité d'acide ainsi obtenu est environ 5 pour 100 du poids de méthylbenzoyle soumis à l'action de l'eau de chlore. Ce

réactif n'a agi qu'en très faible quantité comme corps oxydant.

L'eau de chlore se comporte donc avec le méthylbenzoyle comme le fait le chlore lui-même; la seule différence réside dans la lenteur de la réaction.

ACTION DU CHLORE SUR LE MÉTHYLBENZOYLE PARACHLORÉ.

Le méthylbenzoyle parachloré, préparé par le procédé que j'indiquerai un peu plus loin, se comporte, vis-à-vis du chlore, comme le méthylbenzoyle.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans le méthylbenzoyle parachloré, la réaction s'établit très rapidement et est accompagnée d'une élévation considérable de température qui correspond à la substitution du premier atome de chlore. La substitution d'un second atome est encore possible à la température ordinaire, mais elle ne donne plus lieu au même dégagement de chaleur. Il va sans dire que l'action du chlore sur le méthylbenzoyle parachloré est excessivement vive lorsqu'on opère à sa température d'ébullition.

Les produits provenant de ces différents essais ont été oxydés par le permanganate de potassium en solution alcaline. L'acide précipité de son sel de potassium fond exactement à 236°; c'est de l'acide parachlorobenzoïque, ce qui prouve qu'il ne s'est pas produit de nouvelle introduction de chlore dans le noyau; la substitution s'est effectuée uniquement dans la chaîne.

L'introduction d'un troisième atome de chlore dans la molécule (pour en porter le nombre à quatre) présente les mêmes difficultés que pour le méthylbenzoyle lui-même; il faut opérer à 100° et à la lumière solaire directe ou à 200° et à la lumière diffuse; dans les deux cas, la réaction est assez lente.

Il ne m'a pas été possible avec cette substance de varier

mes essais, comme je l'ai fait avec le méthylbenzoyle, à cause de la difficulté que j'ai eue à préparer la matière première, et je n'ai pu faire qu'une expérience en présence d'un agent de chloruration.

J'ai dissous 25^{gr} de méthylbenzoyle parachloré, additionné de $2^{gr},5$ d'iode dans trois fois son poids de tétrachlorure de carbone, et j'ai fait passer dans cette dissolution, maintenue à 0° et dans l'obscurité, un courant excessivement lent de chlore. J'ai constaté un dégagement d'acide chlorhydrique et, après avoir arrêté le courant de chlore, j'ai laissé le chlorure de carbone s'évaporer à la température ordinaire, mais toujours dans l'obscurité; puis le liquide a été repris par l'éther, agité avec du bisulfite de sodium, décanté et séché. Après évaporation de ce dissolvant, j'ai obtenu un corps solide dont le point de fusion peu net était situé vers 91°. Son dosage de chlore m'a donné :

Matière employée..........	$0^{gr},3170$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},4540$

ou, en centièmes,

		$C^8H^6Cl^2O$.
Cl................	35,40	37,56

composition voisine de celle d'un méthylbenzoyle bichloré.

Quant à l'acide provenant de l'oxydation, il fond à 236° et prouve, par conséquent, que le chlore n'a porté son action que sur la chaîne.

Il résulte donc de ces quelques expériences que le méthylbenzoyle parachloré se comporte, vis-à-vis du chlore, comme le méthylbenzoyle lui-même.

ACTION DU CHLORE SUR L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE.

Liebig et Wöhler ([1]) ont les premiers fait réagir le chlore sur l'essence d'amandes amères, et c'est de cette manière qu'ils ont isolé le chlorure de benzoyle.

J'ai repris ces expériences et j'ai constaté qu'en faisant passer un courant de chlore dans de l'aldéhyde benzoïque primitivement à la température ordinaire, la réaction se déclare immédiatement; il se dégage de l'acide chlorhydrique et la température du liquide peut s'élever jusqu'à 100° avec un courant de chlore pas très rapide. Une portion du produit obtenu a été traitée par l'eau bouillante: le liquide huileux a complètement disparu et, par refroidissement, il s'est déposé une belle masse blanche d'acide benzoïque fusible à 121° et ne communiquant pas de coloration verte à la flamme en présence de l'oxyde de cuivre. Une autre portion a été traitée par l'ammoniaque à froid et s'est ainsi transformée en benzamide fusible à 126°. Une dernière enfin a été soumise à la distillation et a passé entièrement à 198°. Le liquide distillé possédait bien l'odeur et l'action irritante du chlorure de benzoyle.

Dans ces conditions, le noyau aromatique est resté complètement inattaqué; il est vrai que l'élévation de température observée pendant la réaction ne pouvait que faciliter la substitution dans la chaîne.

L'expérience a donc été recommencée avec un courant de chlore assez lent pour qu'on ne puisse constater aucune élévation sensible de température; elle a cependant donné les mêmes résultats : formation exclusive de chlorure de benzoyle.

Ces deux réactions ayant été faites à la lumière diffuse, j'ai tenu à les répéter dans l'obscurité complète.

([1]) Liebig et Wöhler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. III, p. 262.

L'aldéhyde benzoïque placée dans l'obscurité et entourée de glace, a été soumise à l'action du chlore; on n'observe pas de dégagement d'acide chlorhydrique. Le courant de chlore a été arrêté au bout de deux heures et remplacé par un courant d'acide carbonique, destiné à chasser le chlore retenu en dissolution et qui aurait pu réagir pendant la distillation. Le liquide a été ensuite distillé, il passe entièrement à 180° et est constitué par de l'essence d'amandes amères non attaquée.

La même expérience a été répétée encore dans l'obscurité, mais sans refroidir au moyen de glace; le liquide est de même resté inattaqué.

Un dernier essai a été fait dans l'obscurité, en employant un agent de chloruration. L'aldéhyde benzoïque avait été additionnée du dixième de son poids d'iode. On s'est débarrassé de ce dernier en agitant le liquide avec du mercure. Ici encore, le résultat a été le même que dans les cas précédents; il ne s'est formé ni chlorure de benzoyle ni produit substitué dans le noyau.

Quant à l'action du chlore en présence de l'iode et à la lumière diffuse, je n'ai pas cru devoir l'essayer, puisque j'aurais obtenu alors le chlorure de benzoyle et que j'aurais été ainsi ramené à l'étude de l'action du chlore sur ce dernier, étude dont je donnerai les résultats un peu plus loin.

Il est à peine besoin de faire remarquer que, si, dans ces diverses expériences, le chlore n'a pas été desséché avec le plus grand soin, il joue vis-à-vis de l'aldéhyde un rôle oxydant et qu'on obtient alors dans ces différents cas une quantité notable d'acide benzoïque.

ACTION DU CHLORE SUR LE CHLORURE DE BENZOYLE.

En présence de l'impossibilité de substituer le chlore dans le noyau d'un composé aromatique renfermant un

groupement carbonyle, j'ai cru devoir essayer l'action du même réactif sur des substances de même constitution, mais ne contenant pas d'hydrogène dans la chaîne, pour vérifier si la substitution qui, dans ce cas, ne serait possible que dans le noyau, s'y effectuerait. L'action, précédemment étudiée, du chlore sur le méthylbenzoyle trichloré m'avait déjà prouvé que, dans ces conditions, l'introduction du chlore dans la molécule, sans être complètement impossible, ne se faisait cependant que très difficilement.

J'ai observé le même phénomène avec le chlorure de benzoyle et avec la benzophénone.

J'ai pris du chlorure de beuzoyle bien rectifié et distillant entièrement à 198° et, dans 50^{gr} de ce produit, j'ai fait passer pendant trois heures un courant de chlore à la température ordinaire. Le contenu du ballon ne s'est pas échauffé et je n'ai pas constaté de dégagement d'acide chlorhydrique.

Le liquide a été ensuite soumis à la distillation et presque tout a passé à 198°, à l'exception de 3^{cc} ou 4^{cc} qu'on a fractionnés à peu près en parties égales de 200° à 205° et de 205° à 212°. Ces deux portions ont été traitées par l'eau; elles donnent exclusivement de l'acide benzoïque fusible à 121°.

Le chlore ne réagissant pas seul à froid sur le chlorure de benzoyle, on a fait une nouvelle opération en faisant passer le chlore, toujours pendant trois heures, dans 50^{gr} de chlorure de benzoyle maintenu à l'ébullition. Le ballon était en communication avec un réfrigérant ascendant. Dans ce cas encore, on n'a pas observé de dégagement d'acide chlorhydrique.

On a distillé ensuite le liquide; il passe toujours à 198°, à l'exception d'un résidu excessivement faible. Une portion de ce résidu a été traitée par l'eau et a donné de l'acide benzoïque fusible à 121°; une autre portion, par l'ammoniaque; le composé obtenu fond à 128° : c'est de la benz-

amide; aucun de ces deux corps, acide benzoïque et benzamide, ne communique à la flamme en présence de l'oxyde de cuivre la coloration verte caractéristique des substances chlorées.

Ainsi donc, ni à froid ni à chaud, le chlore seul n'attaque le chlorure de benzoyle.

Il n'en est plus de même lorsque, au lieu de faire réagir le chlore seul, on le fait réagir en présence de l'iode, bien que cependant la réaction ne se produise pas avec une grande rapidité.

On a dissous 5^{gr} d'iode dans 50^{gr} de chlorure de benzoyle, puis fait passer dans la dissolution un courant de chlore pendant trois heures. Le liquide s'échauffe légèrement et l'on observe un dégagement d'acide chlorhydrique.

Ici, on ne peut songer à enlever l'iode, ni au moyen de la potasse ni au moyen de l'acide sulfureux; on a employé le mercure. L'iodure mercureux est séparé par filtration à la trompe sur de l'amiante. Après ce premier traitement, il est nécessaire, pour détruire complètement les combinaisons iodées, de chauffer pendant trois ou quatre heures vers 200° le produit de la réaction avec du mercure; l'iodure mercureux est séparé comme précédemment.

Le liquide ainsi purifié, soumis à la distillation, n'entre plus en ébullition qu'à 220° et tout passe au-dessous de 260°; le produit a été fractionné de 5° en 5° au moyen d'un petit appareil Le Bel entouré de coton. Les portions les plus abondantes étaient 220°-225° et 225°-230°; à elles deux, elles constituent une bonne moitié du liquide.

Les dosages suivants donnent la teneur en chlore de ces deux fractions :

I.	Matière employée.........	gr 0,3010
	Chlorure d'argent........	0,4940
II.	Matière employée.........	0,3250
	Chlorure d'argent........	0,5530

ou, en centièmes,

	I.	II.	$C^7H^4Cl^2O$.
Cl...........	40,58	42,07	41,04

Les chlorures correspondant aux trois acides benzoïques monochlorés sont connus. Leurs points d'ébullition sont respectivement, pour les séries ortho, méta et para : 236°; 225°; 221°. Les deux portions considérées doivent donc être principalement formées des dérivés méta et para; mais, comme on ne peut songer à séparer complètement ces deux composés par distillation, je les ai transformés en acides chlorobenzoïques.

L'eau ne réagit à froid qu'avec une lenteur extrême sur ces chlorures et, si la réaction exige souvent une journée pour être complète avec le chlorure de benzoyle, ici elle n'est terminée qu'au bout de quinze à vingt jours. Le meilleur moyen pour effectuer la transformation est d'opérer à chaud.

Une partie de chacune des portions 220-225 et 225-230 a été soumise à l'action de l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide huileux eût complètement disparu. Par refroidissement, il se précipite une belle masse blanche d'acides chlorobenzoïques. Après dessiccation, on a pris le point de fusion de ces acides. Le premier fond entre 140°-147°; le second, entre 138°-143°. Le peu de netteté de ces points indique qu'on a affaire à des mélanges.

Pour séparer ces acides, on les traite de nouveau par l'eau bouillante, mais en quantité insuffisante pour tout dissoudre, puis on filtre à la même température. La masse qui se dépose par refroidissement du liquide filtré est traitée de même, et ainsi de suite quatre ou cinq fois. Après cette purification, l'acide provenant de la fraction 225-230 fond à 150° (l'acide métachlorobenzoïque fond à 152°).

Le dosage du chlore a donné :

Matière employée..........	0gr,2860
Chlorure d'argent	0gr,2670

d'où, en centièmes,

		$C^7H^4ClO^2$.
Cl................	23,08	22,68

La différence de point de fusion doit, d'après cela, être attribuée à une petite quantité d'un dérivé bichloré.

La portion 225-230 est donc formée presque exclusivement par le chlorure de l'acide métachlorobenzoïque.

Quant à la portion 220-225, elle renferme aussi ce même chlorure accompagné d'une petite quantité du dérivé para. Ce dernier peut être mis en évidence par le traitement indiqué précédemment ; c'est dans la partie non dissoute que s'accumule l'acide parachlorobenzoïque, celui-ci étant le moins soluble de tous les dérivés chlorés de l'acide benzoïque. Après sept ou huit traitements successifs, j'ai obtenu un corps fusible à 230° (l'acide parachlorobenzoïque fond à 236°).

La portion 230-260 est formée d'un mélange de chlorure d'orthochlorobenzoyle et de chlorures d'acides bichlorés.

En résumé, le chlore réagit sur le chlorure de benzoyle en présence de l'iode, mais l'action est assez lente. Le produit principal de la réaction est le chlorure de métachlorobenzoyle.

Il restait à essayer l'influence du chlorure d'aluminium.

A 100gr de chlorure de benzoyle on a ajouté 10gr de chlorure d'aluminium ; il se manifeste une élévation de température due probablement à une combinaison des deux corps, mais sans autre réaction ; car, en traitant ce produit par l'eau, on n'obtient que de l'acide benzoïque.

La masse, après refroidissement, a été soumise à l'action du chlore : on n'observe pas de dégagement d'acide chlorhydrique, ou du moins ce qu'on pourrait prendre pour ce corps est en si petite quantité qu'on ne peut l'attribuer qu'à des traces de chlorure de benzoyle entraîné par le courant gazeux.

Le chlorure d'aluminium ne pouvant ici être détruit par l'eau, le produit de la réaction a dû être soumis tel quel à la distillation. L'ébullition commence à 198°, le thermomètre ne dépasse pas 200°. Il ne reste alors dans le ballon qu'un goudron épais non distillable.

On a recommencé la même opération en prenant le chlorure de benzoyle et le chlorure d'aluminium dans les mêmes proportions, mais en opérant à 100°. La quantité d'acide chlorhydrique qui se dégage est ici plus sensible que dans le cas précédent. En soumettant de même le produit à la distillation, l'ébullition commence à 198°, mais le thermomètre s'élève jusqu'à 210°. On a recueilli à part ce qui passe entre 200° et 210° : cette portion est environ la trentième partie du volume total. Elle a été traitée par l'eau bouillante ; l'acide obtenu après dessiccation fond entre 113° et 118° ; il colore la flamme en vert en présence de l'oxyde de cuivre. Ces faits démontrent la formation d'une petite quantité de dérivé chloré.

Le chlorure d'aluminium se montre donc dans ce cas moins propre que l'iode à déterminer la chloruration : à froid il n'y a pas d'action ; à 100° la quantité de dérivé chloré formé est excessivement faible : elle ne s'élève pas à plus d'un centième.

ACTION DU CHLORE SUR LA BENZOPHÉNONE.

La benzophénone ne renfermant que deux groupements phényliques réunis par un carbonyle, il y avait lieu de rechercher si la substitution du chlore à l'hydrogène serait possible, et dans quelles conditions.

Soumise à l'action du chlore, cette acétone se comporte à peu près comme le chlorure de benzoyle; le chlore n'y remplace l'hydrogène qu'avec une extrême difficulté.

On a dissous 30gr de benzophénone dans son poids de sulfure de carbone et fait passer pendant deux heures un courant de chlore dans la dissolution. On n'a pas observé de dégagement d'acide chlorhydrique. Après évaporation du sulfure de carbone, le produit a été distillé; il passe entièrement à 305°, ne colore pas la flamme en vert en présence de l'oxyde de cuivre et, après refroidissement, l'on obtient un produit solide fusible à 48°. La benzophénone est donc restée inattaquée dans ces conditions.

On est arrivé au même résultat en faisant réagir le chlore sur la benzophénone maintenue à 100°. Le produit obtenu fond toujours à 48°, distille à 305° et ne donne pas trace de coloration à la flamme en présence de l'oxyde de cuivre.

J'ai de même essayé l'action du chlore en présence du chlorure d'aluminium. J'ai dirigé pendant trois heures un courant de chlore dans 30gr de benzophénone additionnée du dixième de son poids de chlorure d'aluminium et maintenue à 100°. Le produit a été traité par l'eau bouillante, pour détruire le chlorure d'aluminium, puis dissous dans l'éther, séché sur le chlorure de calcium et enfin distillé. Son point d'ébullition, son point de fusion, aussi bien que l'absence de coloration verte de la flamme avec l'oxyde de cuivre, prouvent qu'ici encore il n'y a pas eu d'action.

La chloruration en présence de l'iode est le seul moyen qui permette de réaliser une substitution; encore l'opération doit-elle être effectuée à 100°.

Ainsi, on a dissous 50gr de benzophénone dans le même poids de tétrachlorure de carbone, et l'on y a ajouté 5gr d'iode. Ce mélange a été soumis à l'action du chlore. Celui-ci se combine immédiatement à l'iode et le chlo-

rure d'iode entraîné donne des fumées blanches à l'extrémité du tube de dégagement. Le liquide a été ensuite agité avec du bisulfite de sodium, pour éliminer l'iode, puis décanté et séché. Après évaporation du dissolvant, on a obtenu de beaux cristaux fondant à 48°, ne renfermant pas de chlore et entrant en ébullition à 305°.

Les choses se passent différemment si, au lieu d'opérer à la température ordinaire, on fait réagir le chlore à 100°. Il n'est plus alors nécessaire d'employer de dissolvant. L'opération a été faite avec de la benzophénone parfaitement pure additionnée du dixième de son poids d'iode, le tout étant chauffé au bain-marie. Après deux heures d'action du chlore, on a dissous la masse dans l'éther, puis agité avec du bisulfite de sodium. Par évaporation de l'éther on n'obtient plus de gros cristaux de benzophénone inattaquée, comme cela avait lieu dans les cas précédents, mais de tout petits cristaux baignés dans un liquide sirupeux. Les cristaux ont été séparés du liquide par filtration à la trompe suivie de compressions entre des feuilles de papier à filtrer. Ce corps solide commence à fondre à 75°, et la fusion n'a été terminée qu'à 97°; on est donc loin d'avoir affaire à une substance unique.

Les dosages de chlore du solide et du liquide m'ont donné respectivement les résultats suivants :

I.	Matière employée...........	gr 0,3100
	Chlorure d'argent...........	0,3290
II.	Matière employée...........	0,3420
	Chlorure d'argent...........	0,3260

ou, en centièmes,

	I.	II.	$C^{13}H^9ClO$.	$C^{13}H^8Cl^2O$.
Cl........	26,24	23,57	16,40	28,28

Les cristaux, de même que le liquide, sont donc consti-

tués par des mélanges de dérivés monochlorés et bichlorés. J'ai essayé de séparer quelque produit pur en faisant agir différents dissolvants; mais je n'y ai pas réussi. On pouvait s'attendre un peu à cet insuccès, si l'on songe que la benzophénone monochlorée peut exister sous trois et la benzophénone bichlorée sous seize modifications isomériques. Du reste, ces composés n'auraient pas présenté par eux-mêmes grand intérêt; il était seulement important de rechercher si la substitution du chlore à l'hydrogène était possible dans la benzophénone qui, par sa constitution, fait partie du groupe des composés étudiés dans le présent travail, et l'expérience a montré que cette substitution, sans être complètement impossible, présente néanmoins de sérieuses difficultés.

ACTION DU CHLORE SUR LE BENZONITRILE.

Le benzonitrile se rapproche par sa constitution des composés précédemment étudiés, puisqu'il renferme un groupement électronégatif C Az lié directement au groupe phényle. Il était donc intéressant de rechercher comment se comporterait le chlore vis-à-vis de ce composé.

Le benzonitrile employé dans mes expériences avait été soigneusement rectifié; il distillait à 191°.

J'en ai pris 30^{gr} et y ai fait passer pendant deux heures un courant rapide de chlore; dans ces conditions, je n'ai constaté ni élévation de température ni dégagement d'acide chlorhydrique. Le liquide a été distillé; il passait encore à 191°, et, traité par la potasse à l'ébullition, il se transforme en benzoate de potasse ne renfermant pas de chlorobenzoate.

En opérant de même, mais à 100°, j'ai encore obtenu le même résultat.

J'ai aussi essayé l'action du chlore en présence de l'iode.

Le benzonitrile a été additionné du dixième de son poids d'iode et soumis à l'action d'un courant rapide de chlore, à la température ordinaire. Le liquide a été agité avec du bisulfite de sodium pour éliminer l'iode libre, puis chauffé à 180° pour détruire les composés iodés, et agité de nouveau avec du bisulfite de sodium. Il a été ensuite desséché sur du chlorure de calcium et soumis à la distillation; il passe entièrement à 191°-192° et, par l'action de la potasse, il ne donne pas d'acide benzoïque chloré.

Enfin, en opérant dans les mêmes conditions, mais à la température de 100°, on obtient, après séparation de l'iode, un liquide qui bout de 191° à 202° et qui renferme une quantité excessivement faible d'un produit chloré, comme le montre l'action de la potasse.

Ces quelques expériences montrent que le benzonitrile se comporte, vis-à-vis du chlore, comme les produits qui renferment un groupement carbonyle et se rapproche plus particulièrement de la benzophénone, au point de vue de cette action.

ACTION DU CHLORURE D'ACÉTYLE SUR LE CHLORURE DE PHÉNYLE ET SUR LA PARADICHLOROBENZINE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Les expériences qui précèdent montrent combien il est difficile d'introduire un atome de chlore dans un noyau aromatique renfermant déjà un groupement carbonyle. Celles qui suivent prouvent que cette difficulté est réciproque, c'est-à-dire qu'il est aussi difficile d'introduire un groupement carbonyle dans un noyau aromatique renfermant primitivement du chlore.

Elles sont relatives à l'action du chlorure d'acétyle sur le chlorure de phényle, en présence du chlorure d'aluminium, et les rendements ont été à peu près les mêmes, soit que l'on ajoute le chlorure d'aluminium par portions

successives dans le mélange, maintenu vers 60°, de chlorure de phényle et de chlorure d'acétyle; soit que l'on fasse distiller ce dernier dans le chlorure de phényle mélangé au chlorure d'aluminium et chauffé à 100°; soit enfin que l'on fasse tomber goutte à goutte un mélange de chlorure d'acétyle et de chlorure de phényle sur du chlorure d'aluminium entièrement baigné de chlorure de phényle et chauffé à 100°.

Le rendement ne dépasse guère 4 ou 5 pour 100 du rendement théorique ([1]); j'ajouterai même que certaines opérations ne m'ont rien donné, et ce n'est pas sans certaines difficultés que j'ai pu me procurer une quantité de parachlorométhylbenzoyle suffisante pour étudier sur lui l'action du chlore dans différentes conditions.

Voici comment j'ai opéré : j'ai introduit dans un ballon communiquant avec un réfrigérant ascendant 800^{gr} de chlorure de phényle, 160^{gr} de chlorure d'acétyle et 50^{gr} de chlorure d'aluminium. En chauffant légèrement, la réaction s'établit; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et lorsque ce dégagement se ralentit, on ajoute du chlorure d'aluminium par petites portions. La température du mélange reste voisine de 50° ou 60°. On arrête l'opération lorsque la quantité d'acide chlorhydrique dégagée correspond à celle fournie par le chlorure d'acétyle employé.

Une fois la réaction terminée, on traite par l'eau, on décante et l'on sèche sur du chlorure de calcium. En soumettant ce liquide à la distillation, on recueille d'abord l'excès de chlorure de phényle que l'on avait mis pour évi-

---

([1]) Dans un Mémoire inséré au *Bulletin de la Société chimique* (t. XLIII, p. 603), j'ai indiqué que pour 160^{gr} (2^{mol}) de chlorure d'acétyle j'avais obtenu 90^{gr} de méthylbenzoyle monochloré pur. Ce chiffre est tout à fait inexact. Les chiffres 12^{gr}, 20^{gr}, 90^{gr} que j'ai donnés à cette page sont relatifs à l'ensemble de neuf ou dix opérations successives qui avaient été traitées simultanément; ils doivent chacun être divisés par 10. C'est par erreur qu'ils ont été ainsi relevés sur mon cahier d'expériences.

ter la production de dérivés polysubstitués, puis, entre 225° et 235°, environ 12gr d'un liquide chloré qui se prend en masse par refroidissement au moyen du chlorure de méthyle. On filtre à la trompe, et le liquide ainsi séparé, soumis de nouveau au froid, donne des cristaux que l'on sépare de la même manière.

En répétant cette opération un certain nombre de fois, on obtient finalement environ 2gr d'une huile qui se prend bien en masse dans le chlorure de méthyle, mais qui redevient liquide à la température du laboratoire. En soumettant à la distillation le corps solide purifié par filtrations et compressions successives, on obtient environ 9gr d'un produit bouillant à 232°, qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

		gr
I.	Matière employée	0,2590
	Acide carbonique	0,5900
	Eau	0,1120
II.	Matière employée	0,3090
	Acide carbonique	0,7010
	Eau	0,1310
III.	Matière employée	0,2030
	Chlorure d'argent	0,1885

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	C^8H^7ClO.
C	62,12	61,86	»	62,13
H	4,80	4,71	»	4,55
Cl	»	»	22,93	22,97

La densité de vapeur a été prise par le procédé de M. V. Meyer. Elle se déduit de la formule

$$D = \frac{P(1+0,003665\,t)760}{V \times 0,001293(H-h)},$$

dans laquelle on a trouvé

$$P = 0^{gr},168,$$
$$V = 25^{cc},8,$$
$$t = 11^{\circ},5,$$
$$H\ (\text{réduit}) = 759^{mm},$$
$$h = 10^{mm};$$

d'où, en effectuant,

$$D = 5,325,$$

la théorie pour un méthylbenzoyle monochloré étant

$$D = \frac{154,5}{2} \times 0,0692 = 5,345.$$

Le produit obtenu présente donc bien la composition d'un méthylbenzoyle monochloré.

C'est un corps solide, blanc, fusible à 20° en un liquide incolore très réfringent restant facilement en surfusion. Son odeur un peu poivrée rappelle en même temps celle du méthylbenzoyle. Sa vapeur n'irrite nullement les yeux

La densité à 20° a été trouvée :

$$D_{20} = \frac{2,778}{2,331} \times 0,998 = 1,188.$$

Semblable au méthylbenzoyle, ce méthylbenzoyle chloré ne se combine pas au bisulfite de sodium.

Pour déterminer la position du chlore par rapport au groupe acétyle, j'ai soumis le produit à l'oxydation ; 5^{gr} du produit solide ont été introduits dans un ballon avec 600^{cc} d'une dissolution obtenue en dissolvant 20^{gr} de permanganate de potassium et 5^{gr} de potasse dans 1^{lit} d'eau. Après vingt minutes d'ébullition au réfrigérant ascendant, la liqueur était décolorée. On a filtré pour séparer l'oxyde de manganèse, réduit le volume au quart par évaporation et précipité par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une masse blanche d'un acide chloré qui, lavé, séché et

sublimé, fond exactement à 236°. C'est le point de fusion indiqué par M. Beilstein pour l'acide parachlorobenzoïque.

Ce méthylbenzoyle chloré appartient donc à la série para.

Si l'on soumet à l'oxydation à froid, et dans les mêmes conditions, le méthylbenzoyle parachloré et le produit liquide provenant de sa purification (probablement formé par un mélange des trois isomères), on remarque que, conformément aux faits déjà connus sur l'oxydation des dérivés bisubstitués de la série aromatique, c'est la liqueur renfermant exclusivement le dérivé para qui est décolorée la première. D'après cela, j'avais pensé qu'en soumettant le produit liquide à l'oxydation au moyen d'une quantité insuffisante de permanganate de potassium, le dérivé para s'oxydant le premier, je pourrais peut-être isoler l'un des deux autres isomères.

Pour cela, j'ai pris 10^{gr} du produit liquide et je les ai traités par 15^{gr} de permanganate de potassium en solution alcaline, c'est-à-dire par une quantité capable d'en oxyder seulement les trois quarts. Au bout de douze jours, la liqueur était décolorée. On l'a agitée avec de l'éther pour rassembler l'huile non attaquée. Après évaporation de ce dissolvant, le liquide restant a été de nouveau soumis à l'oxydation. L'acide obtenu fondait à 230° : c'est de l'acide parachlorobenzoïque renfermant une faible proportion seulement de ses isomères. Le liquide ne contient donc qu'une très faible quantité des dérivés ortho et méta.

Ainsi, dans l'action du chlorure d'acétyle sur le chlorure de phényle, à une température voisine de 50°, la formation de méthylbenzoyle chloré doit être considérée comme une réaction secondaire. La réaction principale, celle qui donne lieu au dégagement d'acide chlorhydrique, est celle indiquée dernièrement par M. Combes (1); le

(1) COMBES, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 814.

chlorure de phényle jouant le rôle de dissolvant, comme le sulfure de carbone ou le chloroforme.

Dans les mêmes conditions, la paradichlorobenzine reste complètement inattaquée par le chlorure d'acétyle en présence du chlorure d'aluminium, soit que l'on opère à chaud ou à froid en ajoutant le chlorure d'aluminium dans le mélange des deux substances, soit que l'on fasse distiller le chlorure d'acétyle dans la paradichlorobenzine maintenue à 100° et additionnée de chlorure d'aluminium.

SECONDE PARTIE.

MÉTHYLBENZOYLE MONOCHLORÉ

$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2Cl$.

Ce corps a été isolé pour la première fois par M. Graebe [1], comme produit intermédiaire, dans un travail qui avait pour but d'obtenir des corps possédant à la fois les fonctions acétone et alcool.

Ce savant l'obtint en suivant la marche indiquée quelques années avant par MM. Beilstein et Geitner, pour réaliser des substitutions dans les chaînes, c'est-à-dire qu'il fit réagir le chlore sur le méthylbenzoyle maintenu en ébullition; le méthylbenzoyle monochloré était ensuite séparé par fractionnement.

M. Graebe n'indique pas, dans son Mémoire, quel rendement il a obtenu, mais tout porte à penser qu'il devait être assez faible; car, dans ces conditions, des produits plus chlorés se forment très facilement et, quant au fractionnement, il ne peut ici être d'un grand secours, puisque les pro-

---

[1] GRAEBE, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 34.

duits à séparer ont des points d'ébullition qui diffèrent seulement de quelques degrés.

Un peu plus tard, M. Staedel [1] eut l'occasion de s'occuper du même corps et en donna un procédé de préparation beaucoup plus avantageux. Il recommande de ne faire passer dans la vapeur de méthylbenzoyle que la quantité de chlore fournie par un poids égal de pyrolusite, de distiller le produit de la réaction jusqu'à 220° et de soumettre au même traitement ce qui passe au-dessous de cette température. La même opération est répétée jusqu'à épuisement du liquide; on obtient ainsi un produit qui, à la distillation, passe presque entièrement entre 240° et 250°. Ce produit se solidifie par l'action d'un mélange réfrigérant et se liquéfie de nouveau, mais en partie seulement, à la température ordinaire. 300gr de méthylbenzoyle lui ont donné 320gr de produit brut, d'où, après purification, il a retiré 250gr de méthylbenzoyle chloré pur: c'est-à-dire 65 pour 100 du rendement théorique.

Ce procédé présente sur le précédent cet avantage qu'en modérant l'action du chlore on évite en partie la formation de produits plus chlorés, mais il conserve une autre cause qui agit en sens contraire au point de vue du rendement: c'est l'intervention de la chaleur. Cet agent facilite en effet la transformation du produit cherché en composés plus chlorés; de plus, la réaction est très pénible pour l'opérateur, car la moindre fuite provenant d'un ajustement défectueux des bouchons de l'appareil provoque un larmoiement des plus douloureux.

Pour ces raisons, je préfère l'un des procédés suivants, qui tous deux consistent à effectuer la réaction à froid et donnent des résultats d'autant plus satisfaisants que l'on opère à plus basse température.

On remplit de chlore sec un flacon d'une capacité

---

(1) STAEDEL, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. X, p. 1831.

connue, 4^{lit} ou 5^{lit} par exemple, puis on y verse un poids de méthylbenzoyle égal au double de celui qu'exigerait la quantité de chlore employée. Le flacon est agité sous un jet d'eau froide; la coloration verte du chlore disparaît en deux ou trois minutes à la lumière d'un jour très sombre. On distille alors le produit de la réaction et l'on recueille ce qui passe au-dessous de 220°. Ce liquide est additionné de la quantité de méthylbenzoyle nécessaire pour rétablir le poids primitif, puis soumis à l'action du chlore dans les mêmes conditions, et ainsi de suite. Tous les produits passant au-dessus de 220° sont ensuite réunis et distillés; on recueille entre 240° et 250° un liquide qui se solidifie par refroidissement et que l'on purifie par filtration à la trompe et compression.

Ce procédé donne à peu près le même rendement que celui indiqué par M. Staedel, mais il est plus rapide. Le suivant donne un rendement bien meilleur, qui s'élève jusqu'à 85 pour 100 du rendement théorique.

Le méthylbenzoyle est dissous dans son poids de sulfure de carbone, puis introduit dans un ballon entouré de glace et exposé à une lumière vive. On dirige dans le liquide un courant de chlore très lent et l'on arrête l'opération lorsque le ballon a subi l'augmentation de poids calculée pour un dérivé monochloré. Après évaporation du sulfure de carbone à l'air libre, il se dépose des cristaux de méthylbenzoyle chloré qu'on isole du liquide qui les baigne par filtration à la trompe. Ce liquide est séparé par distillation en une fraction bouillant au-dessous de 220°, qu'on additionne de méthylbenzoyle pour la traiter comme précédemment, et en une fraction bouillant au-dessus, qu'on mélange avec le produit de la seconde chloruration. On continue de la même manière. En partant de 40^{gr} de méthylbenzoyle et en en employant en tout 100^{gr}, j'ai obtenu, après purification, 110^{gr} de méthylbenzoyle monochloré absolument exempt de produits étrangers.

Indépendamment de ces procédés directs de préparation du méthylbenzoyle monochloré, il en existe un autre indiqué par MM. Friedel et Crafts (1) dans le cours de leurs belles recherches sur les réactions synthétiques produites par le chlorure d'aluminium. Il consiste à faire réagir à chaud le chlorure de chloracétyle sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

Dans cette réaction, il ne se forme pas de benzyle-benzoyle $C^6H^5-CO-CH^2-C^6H^5$, comme on aurait pu s'y attendre. Du reste, c'est là un fait général que le chlore substitué dans un groupe méthyle, au voisinage d'un carbonyle, acquiert des propriétés un peu particulières. La substitution chlorée s'effectue avec un très grand dégagement de chaleur et le chlore devient par cela même très difficile à remplacer. Nous verrons le même fait se reproduire pour les dérivés bi et trichlorés du méthylbenzoyle. Il en existe aussi des exemples dans la série grasse. M. Thomson (2) indique qu'en faisant bouillir une solution à 10 pour 100 d'acide monochloracétique, la moitié seulement est convertie en acide glycolique au bout de trente heures, et la transformation n'est complète qu'au bout de huit jours. La préparation du glycocolle au moyen de l'acide chloracétique et de l'ammoniaque est encore un exemple du même fait.

Quant au rendement en méthylbenzoyle chloré, les auteurs ne l'indiquent pas; mais l'emploi d'un corps tel que le chlorure de chloracétyle fait de cette réaction plutôt un mode de production, très intéressant au point de vue théorique, qu'un procédé de préparation.

Obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés, le méthylbenzoyle monochloré se présente sous la forme de cristaux tout

---

(1) FRIEDEL et CRAFTS, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 507.

(2) THOMSON, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CC, p. 76.

à fait incolores appartenant au système rhomboédrique. Il fond à 55° et bout sans décomposition à 244°, sous la pression atmosphérique. La densité des cristaux est, à 15°,

$$D = \frac{2,988}{2,253} \times 0,999 = 1,324.$$

Sa vapeur est une de celles qui irritent le plus fortement les yeux. Il est complètement insoluble dans l'eau, très facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc.

Le méthylbenzoyle monochloré ne se combine pas au bisulfite de sodium. Il est inattaqué par l'eau à l'ébullition, et ce n'est qu'en présence du carbonate de sodium ou de l'hydrate de plomb que M. Graebe a pu le convertir en alcool benzoylméthylique.

Avec l'ammoniaque, on n'obtient pas de composé dans lequel le chlore aurait été remplacé par l'amidogène. Ce corps, s'il existe, perd 1^{mol} d'eau et l'on obtient ainsi une base C^8H^7Az isomère de l'indol et à laquelle, pour cette raison, MM. Staedel et Rügheimer (¹) ont donné le nom d'*isoindol*.

Ces réactions, comme la résistance à l'action d'un mélange de benzine et de chlorure d'aluminium dont nous parlions plus haut, nous montrent la stabilité du chlore dans ce composé. Sous l'influence des agents peu énergiques, il reste inattaqué. Il n'est déplacé qu'en présence de réactifs plus forts, et souvent alors la molécule se trouve transformée en une autre plus simple : c'est le cas des agents d'oxydation ; ou bien encore ces molécules plus simples se soudent de manière à former un noyau particulier analogue au pyrrol ou à la pyridine : c'est le cas de l'isoindol dont la formule, donnée primitivement par M. Staedel, doit être doublée, ainsi que l'a montré dernièrement M. L. Wolff (²).

(¹) STAEDEL et RÜGHEIMER, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 836.

(²) WOLFF, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 432.

MÉTHYLBENZOYLE BICHLORÉ
$C^6H^5-CO-CHCl^2$.

M. Dyckerhoff (¹) a décrit comme méthylbenzoyle bichloré un liquide, bouillant à 250°-255°, obtenu par l'action du chlore sur le méthylbenzoyle monochloré maintenu à sa température d'ébullition. Il annonce, de plus, que ce composé ne peut, par l'action ultérieure du chlore, être transformé en dérivé trichloré $C^6H^5-CO-CCl^3$.

Cette impossibilité de substituer du chlore à l'hydrogène dans un groupe méthyle à une température aussi élevée, jointe aux considérations qui vont suivre, me firent concevoir des doutes sur la véritable nature du composé décrit par M. Dyckerhoff et m'engagèrent à reprendre l'étude de cette réaction.

En général, la substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène dans une molécule organique entraîne, pour le point d'ébullition, une variation de même sens que celle du poids moléculaire. Cette variation, qui est d'une cinquantaine de degrés environ pour les premiers produits de substitution, s'abaisse quelquefois pour les derniers à une vingtaine de degrés, ainsi que le prouvent les exemples suivants, choisis parmi beaucoup d'autres :

Dérivés de la benzine (²).	Points d'ébullition.	Différences.
C^6H^6	80°	
C^6H^5Cl	133	53°
$C^6H^4Cl^2$	175	42
$C^6H^3Cl^3$	210	35
$C^6H^2Cl^4$	250	40
C^6HCl^5	272	22
C^6Cl^6	326	54

(¹) DYCKERHOFF, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. X, p. 531.

(²) Pour les produits polysubstitués qui existent sous plusieurs modifications isomériques, le point d'ébullition indiqué est la moyenne de ceux des différents isomères.

Dérivés de l'éthane (¹).	Points d'ébullition.	Différences.
C^2H^6	?°	°
C^2H^5Cl	12	
		60
$C^2H^4Cl^2$	72	
		23
$C^2H^3Cl^3$	95	
		46
$C^2H^2Cl^4$	141	
		18
C^2HCl^5	159	
		26
C^2Cl^6	185	

Les choses se passent d'une manière notablement différente lorsque l'on considère les produits où le chlore remplace successivement les trois hydrogènes d'un groupe méthyle lié directement à un carbonyle. Le remplacement du premier atome d'hydrogène produit encore une élévation d'une cinquantaine de degrés; mais la variation résultant de la substitution des deux autres atomes d'hydrogène ne dépasse presque jamais 10° :

Acide acétique.	Points d'ébullition.	Différences.
CH^3 — CO^2H	118°	
		68°
CH^2Cl — CO^2H	186	
		4
$CHCl^2$ — CO^2H	190	
		8
CCl^3 — CO^2H	198	

(¹) Voir la note (²) de la page précédcnte.

Chlorure d'acétyle.	Points d'ébullition.	Différences.
CH^3—$CO\,Cl$	52°	
		54°
CH^2Cl—$CO\,Cl$	106	
		2
$CH\,Cl^2$—$CO\,Cl$	108	
		10
$C\,Cl^3$—$CO\,Cl$	118	

Aldéhyde.	Points d'ébullition.	Différences.
CH^3—$CO\,H$	21°	
		64°
CH^2Cl—$CO\,H$	85	
		4
$CH\,Cl^2$—$CO\,H$	89	
		9
$C\,Cl^3$—$CO\,H$	98	

Dans le Tableau précédent, j'ai réuni les points d'ébullition de l'acide acétique, du chlorure d'acétyle, de l'aldéhyde et de leurs dérivés chlorés.

Le méthylbenzoyle, qui, semblable aux corps dont nous venons de parler, renferme un groupe méthyle lié directement au carbonyle, devait donner lieu à des variations de même ordre pour le point d'ébullition de ses dérivés chlorés dans le méthyle.

Si l'on prend 250° comme point d'ébullition du méthylbenzoyle bichloré, le méthylbenzoyle monochloré bouil-

lant à 244°, la différence entre les deux (6°) est bien de l'ordre de celles observées pour les corps renfermant le groupement ($CO-CH^3$) ; une différence analogue devait vraisemblablement se présenter pour le dérivé trichloré. Dès lors, le fractionnement ne permet plus de séparer ces trois composés ; le dérivé monochloré, étant solide, pourra s'obtenir facilement pur par refroidissement et filtration à la trompe, mais le produit liquide séparé sera un mélange de dérivés bi et trichlorés tenant en dissolution une certaine quantité de dérivé monochloré.

C'est probablement à un tel mélange qu'a eu affaire M. Dyckerhoff; ceci expliquerait le point d'ébullition peu défini de son composé, et l'on conçoit qu'on puisse obtenir un mélange de ces trois corps en proportions telles que sa teneur en chlore soit précisément celle du dérivé bichloré.

Les expériences qui suivent viennent confirmer cette hypothèse.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore sec dans la vapeur du méthylbenzoyle, l'absorption du gaz a lieu au début de l'opération avec une rapidité telle qu'il est impossible de déceler le chlore au moyen de l'iodure de potassium dans les gaz qui s'échappent de l'appareil. La réaction se ralentit à mesure que la chloruration s'avance, et, après avoir fait passer un peu plus que la quantité de chlore nécessaire pour former un dérivé bichloré, on arrête l'opération.

Le produit obtenu est soumis à la distillation, et l'on recueille à part ce qui passe entre 240° et 250° ; en opérant ainsi, j'ai obtenu *une fois* un liquide dont le dosage de chlore et la densité, prise à la température de 15°, m'ont donné les résultats suivants :

Matière employée..........	0gr,2360
Chlorure d'argent.........	0gr,3555

d'où, en centièmes,

		$C^4H^6Cl^2O$.
Cl.............	37,24	37,56

Poids du liquide........... $2^{gr},9175$
Poids de l'eau.............. $2^{gr},1905$

$$\text{Densité à } 15° = \frac{2,9175}{2,1905} \times 0,999 = 1,330.$$

Ce liquide pouvait, au premier abord, être pris pour le dérivé bichloré. Le dosage du carbone et de l'hydrogène, qui, dans certains cas, permettrait de distinguer un mélange d'une combinaison définie, ne peut donner ici aucune indication utile.

Si le produit considéré était une combinaison définie, en le soumettant au fractionnement, les différentes portions devraient toujours présenter la même composition, la même densité. Dans le cas contraire, la teneur en chlore aussi bien que la densité doivent s'élever en même temps que le point d'ébullition.

Le liquide a été distillé de nouveau et séparé en deux fractions, l'une de 240° à 243°, l'autre de 243° à 250°. La première portion, refroidie dans le chlorure de méthyle, a abandonné une petite quantité d'un corps fusible à 58° (dérivé monochloré), et deux dosages de chlore de la portion 243°-250° m'ont donné :

		gr
I.	Matière employée...........	0,2885
	Chlorure d'argent...........	0,4650
II.	Matière employée...........	0,3155
	Chlorure d'argent...........	0,5090

ou, en centièmes,

	I.	II.
Cl.............	39,85	39,88

La densité à 15° a été trouvée égale à

$$\frac{2,9820}{2,1905} \times 0,999 = 1,359.$$

La même portion a été séparée, à son tour, en deux autres de 243° à 247°, puis de 247° à 250°; celle-ci a donné pour le chlore :

I.	Matière employée...........	gr 0,3045
	Chlorure d'argent...........	0,5590
II.	Matière employée...........	0,2745
	Chlorure d'argent...........	0,5050

ou, en centièmes,

	I.	II.
Cl.............	45,38	45,48

La théorie exige 47,65 pour un dérivé trichloré.

Quant à la densité, elle est, toujours à 15°, de

$$\frac{3,0880}{2,1905} \times 0,999 = 1,407,$$

celle du méthylbenzoyle trichloré étant de 1,427.

Ces expériences prouvent bien que le produit bouillant de 240° à 250° n'est pas un produit unique, puisque sa teneur en chlore et sa densité s'élèvent en même temps que le point d'ébullition de la portion considérée. C'est un mélange des méthylbenzoyles mono-, bi- et trichlorés; ce n'est pas le méthylbenzoyle bichloré pur.

Ce corps peut s'obtenir, comme le dérivé monochloré, par deux procédés différents, soit par action directe du chlore sur le méthylbenzoyle, soit en faisant réagir le chlorure de dichloracétyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

PRÉPARATION DU MÉTHYLBENZOYLE BICHLORÉ AU MOYEN DU CHLORURE DE DICHLORACÉTYLE.

La préparation du méthylbenzoyle bichloré pur au moyen du chlorure de dichloracétyle semble, au premier abord, présenter les mêmes difficultés que la chloruration

directe, puisqu'elle exige l'emploi de l'acide dichloracétique pur, qui est liquide et dont le point d'ébullition ne diffère, comme je le rappelais plus haut, que de quelques degrés de ceux des dérivés mono et trichlorés.

Mais il existe un procédé indirect de préparation de l'acide dichloracétique, indiqué par M. Wallach (1), et qui consiste à faire réagir le cyanure de potassium sur l'hydrate de chloral. Il se forme dans ces conditions de l'acide cyanhydrique, du chlorure de potassium et de l'acide dichloracétique exempt d'acide trichloracétique. C'est ce produit qui a été transformé en chlorure de dichloracétyle au moyen du trichlorure de phosphore.

On introduit dans un ballon communiquant avec un réfrigérant ascendant 50^{gr} de chlorure de dichloracétyle, 100^{gr} de benzine et 10^{gr} de chlorure d'aluminium. En chauffant légèrement, la réaction s'établit bientôt et le liquide noircit très rapidement. On ajoute le chlorure d'aluminium par petites portions et l'on arrête l'opération lorsqu'il s'est dégagé la quantité théorique d'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction est ensuite traité par l'eau, décanté, puis séché sur le chlorure de calcium, et, après deux ou trois distillations sous pression réduite, on obtient, avec les quantités indiquées, une vingtaine de grammes d'un liquide bouillant à 143° sous une pression de 25^{mm} de mercure.

Ce produit donne à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière employée	0,2890
	Acide carbonique	0,5350
	Eau	0,0860
II.	Matière employée	0,2740
	Acide carbonique	0,5080
	Eau	0,0860

(1) WALLACH, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. X, p. 1526.

III.	Matière employée...........	gr 0,2560
	Chlorure d'argent...........	0,3885
IV.	Matière employée...........	0,3335
	Chlorure d'argent...........	0,5060

d'où, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	$C^8H^6Cl^2O$.
C...........	50,48	50,56	»	»	50,79
H...........	3,30	3,48	»	»	3,17
Cl...........	»	»	37,55	37,51	37,56

Ce corps possède donc la composition d'un méthylbenzoyle bichloré.

Je n'ai pu le faire cristalliser au moyen du chlorure de méthyle; mais, en y ajoutant un petit cristal du méthylbenzoyle bichloré, obtenu par chloruration directe en suivant la marche que j'indiquerai plus loin, il se prend en masse et reste alors solide jusqu'à 19°.

Le mode de production de ce corps fait supposer que le chlore se trouve exclusivement dans la chaîne; l'oxydation confirme cette hypothèse, elle le transforme en acide benzoïque fusible à 121°.

Par ce moyen, on obtient donc le méthylbenzoyle bichloré pur, mais la préparation préalable de l'acide dichloracétique et surtout la transformation de ce dernier en chlorure de dichloracétyle, qui est loin de donner un rendement théorique, en font un procédé pénible auquel il faut préférer la chloruration directe effectuée avec les précautions que je vais indiquer maintenant.

J'ai montré précédemment que, en opérant la chloruration directe à la température d'ébullition, on ne peut jamais obtenir le méthylbenzoyle bichloré pur. En effet, en opérant à cette température, on favorise la transfor mation de ce dernier en dérivé trichloré, transformation qui, dès 200°, se produit avec la plus grande facilité,

et, en admettant même qu'elle n'eût pas lieu, on serait encore dans de mauvaises conditions au point de vue du rendement, le méthylbenzoyle bichloré n'étant pas volatil sans décomposition sous la pression atmosphérique.

Il faut opérer à basse température; on prend un poids déterminé de méthylbenzoyle, 60^{gr} ($\frac{1}{2}$ mol.) par exemple, et l'on y fait passer à la lumière diffuse un courant de chlore assez lent pour que la température ne dépasse pas 50°; on arrête l'opération, lorsque le liquide a subi une augmentation de poids de 36^{gr} ou 37^{gr}, c'est-à-dire un peu plus que l'augmentation théorique ($34^{gr},5$). Pour purifier ce liquide, il est nécessaire d'avoir un cristal de méthylbenzoyle bichloré, et l'obtention de celui-ci a été pour moi l'effet du hasard.

J'avais abandonné dehors, pendant les froids du mois de janvier 1887, deux flacons de méthylbenzoyle bichloré brut obtenu comme je viens de le dire, et renfermant environ 40 pour 100 de chlore, et un échantillon de méthylbenzoyle bichloré provenant du chlorure de dichloracétyle. Celui-ci est resté liquide, tandis que l'un des deux produits bruts s'était presque complètement solidifié. Un de ces cristaux, ajouté aux autres liquides, leur fait prendre immédiatement l'état solide.

Les cristaux obtenus sont séparés du liquide par filtration à la trompe, puis comprimés à basse température; on en garde un petit, puis on fait liquéfier et solidifier de nouveau la substance au moyen de ce cristal; on filtre à la trompe, puis on comprime.

On obtient ainsi un corps tout à fait blanc qui peut se conserver indéfiniment solide dans un endroit dont la température ne dépasse pas 15° et qui servira à purifier les produits bruts, lesquels devront, pour les opérations indiquées, être refroidis au moyen d'un mélange réfrigérant, si la température extérieure dépasse 4° ou 5°.

Cette substance a donné à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière employée	0,3010
	Acide carbonique............	0,5585
	Eau........................	0,8900
II.	Matière employée	0,3110
	Chlorure d'argent...........	0,4715
III.	Matière employée	0,3240
	Chlorure d'argent...........	0,4930

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	$C^8H^6Cl^2O$.
C.........	50,60	»	»	50,79
H.........	3,28	»	»	3,17
Cl.........	»	37,48	37,62	37,56

Ce corps n'étant pas volatil sans décomposition, on ne pouvait songer à déterminer son poids moléculaire au moyen de la densité de vapeur. J'ai employé, dans ce but, la méthode cryoscopique de M. Raoult.

J'ai pris comme dissolvant la benzine cristallisable, purifiée par quatre cristallisations et décantations successives. Elle se congelait alors à 4°,88. J'ai dissous $3^{gr},583$ du corps considéré dans $88^{gr},868$ de benzine, ce qui correspond à $3^{gr},975$ dans 100^{gr}. La température de congélation observée a été de 3°,84.

La formule qui donne le poids moléculaire est

$$M = \frac{T}{A},$$

avec

$$A = \frac{C}{P},$$

dans laquelle T représente l'abaissement moléculaire pour le dissolvant considéré; A est le coefficient d'abaissement du point de congélation; C l'abaissement du point

de congélation après dissolution d'un poids P du corps dans 100^{gr} de dissolvant.

On a ici

$$T = 49, \quad C = 1^{\circ},04, \quad P = 3,975,$$

d'où

$$M = \frac{49 \times 3,975}{1,04} = \frac{194,775}{1,04} = 187,3$$

La théorie pour $C^8H^6Cl^2O$ étant 189, le corps obtenu est bien un méthylbenzoyle bichloré. Il ne renferme pas de chlore dans le noyau; car j'ai montré précédemment que, dans la chloruration directe du méthylbenzoyle à basse température, il ne se forme pas de produits chlorés dans le noyau. Je l'ai d'ailleurs vérifié de nouveau sur ce corps lui-même.

Le méthylbenzoyle bichloré purifié, comme je l'ai indiqué, fond à 19° et peut alors rester en surfusion jusqu'à 20° au-dessous de zéro. Lorsqu'il est absolument pur, on peut le solidifier au moyen du chlorure de méthyle, mais la moindre trace de produit étranger empêche cette solidification spontanée; c'est ce qui s'est présenté pour celui obtenu par le chlorure de dichloracétyle; il renferme une quantité excessivement faible d'un corps liquide, dont on peut le débarrasser par une compression après cristallisation au moyen d'un germe.

Sa densité à l'état liquide, à 16°, est

$$D = \frac{2,942}{2,192} \times 0,999 = 1,340.$$

Le méthylbenzoyle bichloré bout en se décomposant à 247°-248° sous la pression atmosphérique; il commence à se décomposer à 220° et bout sans décomposition à 143°, sous une pression de 25^{mm} de mercure.

Le chlore du méthylbenzoyle bichloré présente, comme celui des composés du même genre, une stabilité très grande. Aussi, quand on le prépare au moyen du chlorure

de dichloracétyle, on n'observe pas la formation simultanée de benzoyldiphénylméthane

$$C^6H^5 - CO - CH\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases},$$

pas plus qu'on n'observe celle de benzoyle-benzyle dans la préparation analogue du méthylbenzoyle monochloré.

Après vingt heures d'ébullition avec cent fois son poids d'eau au réfrigérant ascendant, il n'est pas sensiblement attaqué; l'eau est à peine acide au tournesol et ne donne qu'un louche avec l'azotate d'argent. Dans les mêmes conditions, le chlorure de benzylène se transforme rapidement en acide chlorhydrique et aldéhyde benzoïque.

L'acétate de potassium en solution alcoolique peut éliminer complètement le chlore du méthylbenzoyle bichloré ; mais il faut opérer en solution assez concentrée. J'ai pu y réussir de la manière suivante : j'ai dissous, dans 200^{gr} d'alcool, 25^{gr} de méthylbenzoyle bichloré et 30^{gr} d'acétate de potassium, puis j'ai chauffé pendant vingt heures au réfrigérant ascendant; après quoi, j'ai ajouté de nouveau 10^{gr} d'acétate de potassium et j'ai chauffé encore pendant dix heures. Si l'on sépare alors la solution alcoolique du chlorure de potassium qui s'est déposé et qu'on la fasse bouillir de nouveau, il ne se forme plus de chlorure de potassium. Le poids de chlorure de potassium déposé est bien celui qu'exige la théorie.

J'ai chassé la majeure partie de l'alcool par distillation au bain-marie, puis jeté le tout dans l'eau pour me débarrasser des dernières traces d'alcool ; il se précipite un liquide huileux fortement coloré qui, repris par l'éther, a été séché sur le chlorure de calcium.

Après évaporation de l'éther, on obtient un liquide visqueux, noirâtre, qu'on ne peut faire cristalliser et qui n'est pas distillable, même dans le vide. Cette substance que je n'ai pu purifier, ne renferme plus trace de chlore

et est vraisemblablement constituée par le diacétate

$$C^6H^5-CO-CH\begin{cases}CO-CH^3\\CO-CH^3\end{cases}.$$

Je n'ai pas été plus heureux en essayant de transformer ce produit brut en aldéhyde-acétone isomère des aldéhydes phtaliques.

L'eau seule n'attaque ce corps que difficilement. L'attaque est plus facile en présence de l'hydrate de plomb ; après douze heures d'ébullition, le liquide renferme du plomb en dissolution et la liqueur réduit faiblement l'azotate d'argent ammoniacal, mais sans formation de miroir.

Cette réduction est due non pas à l'aldéhyde benzoylformique, mais à de l'acide phénylglycolique provenant sans doute de l'altération par l'hydrate de plomb de l'aldéhyde primitivement formée. Cette dernière vient en effet d'être isolée par M. von Pechmann [1], et l'auteur a montré que les alcalis la transforment facilement en acide phénylglycolique.

L'oxydation du méthylbenzoyle bichloré est aussi plus difficile à réaliser que celle du méthylbenzoyle ; tandis que, avec une solution alcaline de permanganate de potassium ($20^{gr}MnO^4K$, $20^{gr}KOH$, $1000^{gr}H^2O$), le méthylbenzoyle et son dérivé monochloré sont oxydés en une heure ou deux d'ébullition, pour le dérivé bichloré il faut environ vingt-quatre heures. Le ballon se trouve alors attaqué, et l'acide benzoïque précipité par l'acide chlorhydrique entraîne avec lui de la silice qui empêche d'observer son point de fusion ; il faut se débarrasser de la silice en reprenant par l'éther.

---

(1) VON PECHMANN, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 2904.

MÉTHYLBENZOYLE BICHLORÉ

$C^6H^4Cl-CO-CH^2Cl$.

Nous avons vu que, quelles que soient les conditions dans lesquelles on se plaçait pour faire réagir le chlore sur le méthylbenzoyle parachloré, la substitution s'effectuait toujours dans la chaîne. C'est dire que le corps qui nous occupe se forme aussi bien à froid qu'à chaud ; mais c'est à basse température qu'il convient d'opérer pour obtenir les meilleurs rendements.

Pour le préparer, on dissout une certaine quantité de méthylbenzoyle parachloré dans quatre fois son poids de sulfure de carbone. Ce dissolvant est destiné d'abord à éviter l'obstruction du tube qui amène le chlore, puis à diminuer l'élévation de température résultant de la réaction et à empêcher, par suite, la formation de dérivés plus chlorés, que cette élévation de température ne pourrait que favoriser.

La dissolution renfermant un poids connu de méthylbenzoyle parachloré, on y fait passer un courant lent de chlore, à une lumière pas trop vive, jusqu'à ce qu'elle ait subi une augmentation de poids un peu moindre que celle qui, théoriquement, correspondrait à la substitution d'un atome de chlore.

L'évaporation du dissolvant abandonne ce méthylbenzoyle bichloré avec une petite quantité de méthylbenzoyle monochloré inattaqué, et dont on le débarrasse facilement par une compression à la température de 25° environ.

Deux dosages de chlore de cette substance m'ont donné :

		gr
I.	Matière employée...........	0,3135
	Chlorure d'argent...........	0,4755
II.	Matière employée...........	0,2910
	Chlorure d'argent...........	0,4410

ou, en centièmes,

	I.	II.	$C^8H^6Cl^2O$.
Cl	37,50	37,46	37,56

Ce méthylbenzoyle bichloré est un corps solide, blanc, fusible à 101°. Il bout sans décomposition, sous la pression atmosphérique à la température de 270°. Il se dissout dans le sulfure de carbone, dans l'éther et se dépose en fines aiguilles de sa solution alcoolique saturée à chaud.

A 100°, une solution alcaline de permanganate de potassium le convertit facilement en acide parachlorobenzoïque.

MÉTHYLBENZOYLE TRICHLORÉ

$C^6H^5-CO-CCl^3$.

J'ai montré précédemment ([1]) que, contrairement à ce que M. Dyckerhoff avait avancé, le méthylbenzoyle trichloré se formait dans la chloruration directe du méthylbenzoyle; mais on ne peut songer à préparer par ce procédé le méthylbenzoyle trichloré *à peu près* pur qu'en prenant quelques précautions que je vais indiquer maintenant.

On commence par se procurer, au moyen d'une chloruration à froid, du méthylbenzoyle bichloré brut, titrant de 38 à 39 pour 100 de chlore. La transformation de ce produit en dérivé trichloré ne se fait à froid qu'avec une extrême lenteur, même sous l'influence de la lumière solaire directe. Ainsi, en partant d'un produit brut renfermant 38,75 de chlore pour 100, on a obtenu, au bout de quatre heures d'action, un liquide renfermant seulement 39,24 de chlore pour 100. La réaction est aussi lente lorsqu'on opère à 100° et à la lumière diffuse.

Pour la réaliser, il faut opérer soit à 100° et à la lumière solaire directe, soit à 200° et à la lumière diffuse; encore n'est-elle pas très rapide dans ces conditions. Les

([1]) *Voir* page 348.

liquides destinés à fournir un bain à température constante doivent être renfermés dans des capsules de porcelaine, afin d'éviter toute absorption de lumière.

On prend 50^{gr}, par exemple, de méthylbenzoyle bichloré brut que l'on introduit dans un ballon chauffé au bain-marie et l'on continue l'action du chlore à la lumière solaire directe, jusqu'à ce que le liquide ait subi une augmentation de poids de 10^{gr}.

L'opération dure de cinq à sept heures, suivant l'intensité de la lumière solaire. On opère de même à 200°, mais il faut avoir soin de mettre un régulateur de température au bain d'huile; car, à partir de 210° environ, le méthylbenzoyle bichloré commence à se décomposer et le rendement en dérivé trichloré est notablement diminué.

Le produit ainsi obtenu doit être purifié : on le soumet d'abord à la distillation sous pression réduite et l'on recueille tout ce qui passe dans un intervalle de 10° à partir de la température à laquelle la distillation commence.

L'analyse de ce liquide indique qu'il renferme une petite quantité de dérivé bichloré. On l'en débarrasse presque complètement en le soumettant à l'action de la chaleur. Le méthylbenzoyle bichloré commence en effet à se décomposer vers 220°, tandis que le dérivé trichloré résiste à la température de 250° presque sans décomposition.

Le produit provenant de la distillation est introduit dans des tubes de verre que l'on ferme à la lampe, et chauffé pendant cinq à six heures au bain d'air à la température de 230°-235°.

En ouvrant les tubes après refroidissement, il se dégage un peu d'acide chlorhydrique. Le contenu des tubes, qui a fortement noirci, est soumis à la distillation sous pression réduite et l'on recueille tout ce qui passe à point fixe. Il reste alors dans le ballon une matière noire constituée par

un goudron épais. En partant d'un produit qui m'avait donné à l'analyse :

Matière employée..........	$0^{gr},3060$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},5775$

ou, en centièmes,

Cl..........................	46,66

j'ai obtenu ainsi un liquide incolore dont le dosage de chlore m'a fourni le résultat suivant :

Matière employée..........	$0^{gr},3375$
Chlorure d'argent..........	$0^{gr},6580$

ou, en centièmes,

Cl..........................	48,20

Ce chiffre est un peu plus élevé que celui qu'exige la théorie (47,65) pour le méthylbenzoyle trichloré. C'est qu'en effet ce produit peut, sous l'influence du chlore, donner, difficilement il est vrai, des produits chlorés dans le noyau, et cela dans les conditions où se fait la transformation du dérivé bichloré en dérivé trichloré. Aussi, par ce procédé ne peut-on obtenir, comme je le disais plus haut, que du méthylbenzoyle trichloré *à peu près* pur. Lorsqu'on veut l'obtenir complètement pur, il faut avoir recours à l'action du chlorure de trichloracétyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

PRÉPARATION DU MÉTHYLBENZOYLE TRICHLORÉ AU MOYEN DU CHLORURE DE TRICHLORACÉTYLE.

On introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 60^{gr} de chlorure de trichloracétyle, 100^{gr} de benzine et 10^{gr} de chlorure d'aluminium. La réaction commence à la température d'ébullition de la benzine et se continue ensuite régulièrement à cette température. On ajoute le

chlorure d'aluminium par petites portions, jusqu'à ce qu'il se soit dégagé la quantité théorique d'acide chlorhydrique. La réaction terminée, on jette le tout dans l'eau, on décante, puis on sèche sur le chlorure de calcium.

En soumettant le liquide à la distillation, on recueille d'abord la benzine en excès; puis, lorsque cette dernière a été complètement chassée, on continue la distillation sous pression réduite et l'on recueille à part ce qui passe entre 135° et 155° sous une pression de 25^{mm} de mercure.

Après une ou deux nouvelles distillations de ce produit, on obtient, pour les quantités indiquées, 25^{gr} environ d'un liquide bouillant à 145° sous la même pression de 25^{mm} de mercure.

Ce liquide a donné à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière employée...........	0,2855
	Acide carbonique...........	0,4490
	Eau........................	0,0630
II.	Matière employée...........	0,2970
	Acide carbonique...........	0,4665
	Eau........................	0,0645
III.	Matière employée...........	0,2580
	Chlorure d'argent..........	0,4970

d'où, en centièmes,

	I.	II.	III.	$C^8H^5Cl^3O$.
C.........	42,90	42,84	»	42,95
H.........	2,45	2,44	»	2,24
Cl........	»	»	47,62	47,65

Le méthylbenzoyle trichloré constitue un liquide incolore d'une odeur poivrée et d'une saveur excessivement brûlante. A la température ordinaire, sa vapeur n'agit pas sensiblement sur les organes de la vue, comme le fait celle du dérivé monochloré, mais à une température voisine de son point d'ébullition son action se fait sentir.

J'ai essayé de solidifier le méthylbenzoyle trichloré pur obtenu au moyen du chlorure d'aluminium. Le chlorure de méthyle ne m'ayant donné aucun résultat, j'ai employé le mélange d'acide carbonique neigeux et d'éther. A — 30°, le liquide devient aussi peu fluide que la glycérine; à — 60°, il est assez visqueux pour que l'on puisse, en prenant le thermomètre qui y plonge, soulever le tube à essai renfermant la substance et le retourner sans qu'il s'écoule rien; enfin, à — 75°, le liquide a pris complètement l'état vitreux et il est tellement dur que l'on ne peut imprimer au thermomètre des mouvements latéraux, même très petits, sans risquer de le casser.

La densité de ce liquide, prise à la température de 16°, est

$$D = \frac{3,1285}{2,1910} \times 0,999 = 1,425.$$

Il bout, sous la pression atmosphérique, à la température de 249°, mais en se décomposant légèrement, et sans décomposition à 145°, sous une pression de 25mm de mercure.

Soumis à l'action oxydante du permanganate de potassium en solution alcaline, il se convertit en acide benzoïque, mais la réaction est assez lente. En employant en quantité théorique la même dissolution qui m'avait servi dans les expériences précédentes, le liquide a dû être maintenu à l'ébullition pendant vingt-quatre heures pour être complètement décoloré. Dans ces conditions, le ballon est attaqué par la solution alcaline et, lorsqu'on ajoute un acide au liquide filtré, il se précipite de la silice en même temps que l'acide benzoïque.

J'ai cherché à transformer ce méthylbenzoyle trichloré en acide benzoylformique $C^6H^5-CO-CO^2H$ par l'action de l'eau bouillante; mais, même après dix heures d'ébullition, on ne trouve jamais qu'une quantité à peine appréciable d'acide chlorhydrique dans l'eau.

Du reste, dans les mêmes conditions, le chloroforme n'est pas attaqué et sa transformation en acide formique n'a lieu que sous l'influence de la potasse alcoolique. J'ai essayé ce même réactif et, dans la crainte qu'une solution un peu concentrée n'attaquât le groupement acétonique, j'ai pris une solution renfermant environ 1gr de potasse pour 100cc d'alcool et je l'ai fait réagir en quantité théorique sur le méthylbenzoyle trichloré. En chauffant au réfrigérant ascendant, l'attaque se fait très facilement; on reconnaît qu'elle est terminée lorsque le liquide ne se trouble plus par addition d'eau. L'alcool a été évaporé et le résidu, repris par l'eau puis traité par l'acide chlorhydrique, a fourni un précipité d'acide benzoïque. Le groupement acétonique a donc été attaqué malgré la dilution du réactif.

La même réaction peut avoir lieu presque instantanément à froid avec de la potasse alcoolique un peu concentrée; le mélange s'échauffe, brunit légèrement et l'on sent très nettement l'odeur du chloroforme. La réaction se produit d'après la formule

$$C^6H^5-CO-CCl^3 + KOH = CHCl^3 + C^6H^5-CO^2K.$$

Avec la potasse aqueuse elle a encore lieu dans le même sens; mais elle est très lente à froid, probablement parce que les liquides ne se mélangent pas; elle s'établit rapidement si l'on porte le mélange à l'ébullition.

L'action de l'hydrate de plomb a aussi été essayée, et elle a donné les mêmes résultats. On a chauffé pendant quatre heures au réfrigérant ascendant 5gr de méthylbenzoyle trichloré, 300cc d'eau et 8gr d'hydrate de plomb. Le liquide a été ensuite distillé et l'on a recueilli les 100 premiers centimètres cubes. Ils renfermaient une huile plus dense que l'eau, présentant l'odeur du chloroforme et donnant avec la potasse alcoolique et l'aniline l'odeur caractéristique de la phénylcarbylamine. Le liquide non

distillé, après filtration, précipite en noir par l'acide sulfhydrique. La réaction s'est donc passée absolument comme avec la potasse; il s'est formé du benzoate de plomb et du chloroforme.

MÉTHYLBENZOYLE TRICHLORÉ
$C^6H^4Cl\text{-}CO\text{-}CHCl^2$.

Pour obtenir ce méthylbenzoyle trichloré, on fait passer dans un poids déterminé de méthylbenzoyle parachloré un courant de chlore, dont on règle le dégagement de manière à maintenir le liquide à une température comprise entre 50° et 60°, et l'on continue son action jusqu'à ce que le ballon renfermant la substance ait subi une augmentation de poids légèrement supérieure à celle qui correspond à la formation du dérivé cherché.

Par refroidissement, le liquide se solidifie et ne contient, comme impureté, qu'une très petite quantité du produit tétrachloré, dont on le débarrasse en le comprimant, vers la température de 30°, entre deux feuilles de papier à filtrer.

Ainsi purifié, il m'a donné comme dosage de chlore :

Matière employée	$0^{gr},3385$
Chlorure d'argent	$0^{gr},6540$

ou, en centièmes,

		$C^8H^5Cl^3O$.
Cl..............	47,76	47,65

C'est un corps solide, blanc, fondant à 51° et bouillant à 178° sous une pression de 45^{mm} de mercure. Il se dissout facilement dans la plupart des dissolvants ordinaires. Par oxydation, il se transforme en acide parachlorobenzoïque.

MÉTHYLBENZOYLE TÉTRACHLORÉ
$C^6H^4Cl\text{-}CO\text{-}CCl^3$.

La préparation est tout à fait analogue à celle du dérivé correspondant du méthylbenzoyle. On l'obtient en faisant réagir à 200° le chlore sur le méthylbenzoyle trichloré $C^6H^4Cl\text{-}CO\text{-}CHCl^2$.

Le produit de la réaction, arrêtée lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique n'est plus appréciable (ce qui exige de cinq à six heures pour 30gr environ de méthylbenzoyle trichloré), a été analysé et m'a fourni les résultats suivants :

		gr
I.	Matière employée...........	0,3160
	Chlorure d'argent...........	0,7010
II.	Matière employée...........	0,3120
	Chlorure d'argent...........	0,6935

ou, en centièmes,

	I.	II.	$C^8H^6Cl^4O$.
Cl........	54,86	54,95	55,04

Le méthylbenzoyle tétrachloré est un corps solide, blanc, fusible à 28° et entrant en ébullition à 181° sous la pression de 45mm de mercure.

CONCLUSIONS.

Des recherches expérimentales exposées dans la première et dans la seconde Partie de ce travail, il résulte les faits suivants :

1° Le chlore se comporte vis-à-vis des composés de la série aromatique renfermant un groupement carbonyle d'une manière bien différente de celle observée jusqu'à ce jour pour les autres substances de la même série. L'introduction dans le noyau d'un élément halogène y est presque impossible par voie directe.

2° Le même phénomène s'observe aussi pour les substances aromatiques renfermant du cyanogène dans le groupe phényle.

3° L'introduction inverse d'un groupement carbonyle dans un noyau aromatique renfermant primitivement un élément halogène ne s'effectue que très difficilement, et peut même ne pas avoir lieu dans certains cas.

4° Les différents méthylbenzoyles et parachlorométhylbenzoyles chlorés dans la chaîne présentent, dans leurs points d'ébullition, des différences aussi faibles que celles déjà signalées pour la série des produits substitués dans un groupe acétyle.

Ce travail a été fait à l'École Polytechnique, au laboratoire de M. Gal, à qui je le dédie en reconnaissance de la généreuse hospitalité qu'il m'y a donnée.

Je tiens, en terminant, à exprimer aussi toute ma reconnaissance aux deux Savants qui ont bien voulu se charger de diriger mes débuts dans la Science :

M. Fremy, qui m'a donné une place dans son laboratoire, alors que j'étais encore élève de l'École Polytechnique, et a suivi avec bienveillance mes premiers essais;

M. Friedel, dont j'ai reçu de précieux conseils dans le cours de ces recherches.

INFLUENCE DU CHOC SUR L'AIMANTATION D'UN BARREAU D'ACIER;

Par M. G. BERSON.

1. On sait depuis longtemps que les chocs imprimés aux barreaux d'acier ont pour effet de faciliter l'action des forces magnétiques, en diminuant, pendant la durée du choc, ce que l'on est convenu d'appeler la *force coercitive*. Lorsqu'on veut produire un spectre magnétique en

saupoudrant de limaille de fer une feuille de carton placée dans un champ magnétique, les grains de limaille ne se dirigent d'abord que très imparfaitement suivant les lignes de force, en raison du frottement de ces grains contre la surface du carton; mais, si l'on donne au carton une succession de petits coups secs, la limaille est, à chaque coup, soustraite pour un instant à la force de frottement et dessine bientôt les lignes de force avec netteté. On peut imaginer que les chocs imprimés à un barreau d'acier produisent un effet de même nature; toutefois, l'analogie n'est pas complète, puisque les molécules du barreau sont soumises aux forces d'élasticité du milieu solide dont elles font partie.

2. En général, les forces, autres que la force coercitive, qui agissent sur un élément d'un barreau aimanté sont : la force due au champ extérieur, d'une part, et la force démagnétisante due à l'aimantation du barreau lui-même et aux réactions élastiques du milieu, d'autre part. La force du champ est constante, si l'on maintient le barreau dans une position fixe pendant les chocs; mais la force démagnétisante varie, puisqu'elle dépend de l'aimantation du barreau qui change par l'effet du choc. On simplifiera donc le problème en adoptant un dispositif qui permette la séparation de ces deux systèmes de forces.

On peut faire en sorte que le barreau d'acier soit soumis uniquement à la force démagnétisante, en le maintenant perpendiculaire au méridien magnétique. On pourra, d'autre part, en prenant un barreau vierge de toute aimantation, n'avoir affaire qu'à la force extérieure, au moins pour le premier choc.

3. Je me suis proposé d'étudier les variations de l'intensité moyenne d'aimantation d'un barreau d'acier de 25^{cm} de longueur et de $0^{cm},9$ de diamètre. Les moments magnétiques sont mesurés par la méthode de Gauss au moyen du dispositif de Poggendorff, que j'ai déjà employé dans

mes recherches antérieures sur les variations de l'aimantation du fer, du nickel, du cobalt et de l'acier avec la température (¹). Quant à l'appareil qui sert à donner les chocs, c'est une sorte de mouton formé d'une masse de bronze de 2400^{gr}, glissant avec un frottement très faible entre deux rainures pratiquées dans des montants verticaux en bois et savonnées ; les pieds de ces montants sont fixés sur une caisse très lourde remplie de sable et portant sur son fond une pièce de bronze dont la face supérieure est horizontale et servira de point d'appui à l'une des extrémités du barreau quand celui-ci sera placé verticalement pour recevoir les chocs. Une petite traverse en bois peut être fixée horizontalement, au moyen de vis, contre les montants, à une hauteur quelconque, et porte une sorte de pène, analogue aux pènes des portes de nos appartements : cette disposition permet de faire tomber la masse de bronze d'une hauteur bien connue.

Pour faire une expérience, je commence par déterminer le zéro de l'appareil en pointant trois élongations successives de l'aiguille. Je détermine ensuite le moment magnétique initial du barreau et, de nouveau, le zéro de l'appareil ; puis j'imprime un choc à l'aimant et je fais les mêmes mesures. Les moments magnétiques s'obtiendront par la différence des déviations obtenues en présentant à l'aiguille mobile alternativement l'un et l'autre des pôles du barreau à la même distance.

La détermination du zéro, qui suit toujours immédiatement la mesure d'un moment magnétique, permet de constater si les chocs laissent les pôles de l'aimant symétriques par rapport au milieu du barreau. Si, en effet, α et β sont les divisions de l'échelle correspondant aux deux positions de l'aimant et si l'on confond les arcs avec leurs

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. VIII, 1886, et *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. V; octobre 1886.



tangentes, $\alpha - \beta$ pourra représenter le moment magnétique cherché et, si les pôles sont symétriques par rapport au centre, $\frac{\alpha+\beta}{2}$ correspondra au zéro de l'appareil.

I. — *Chocs sur un barreau perpendiculaire au méridien magnétique.*

4. Lorsqu'un barreau d'acier est perpendiculaire au champ magnétique extérieur, chacun des éléments qui le constituent est soumis uniquement à la force démagnétisante ; par suite, l'effet des chocs devra être toujours une désaimantation plus ou moins complète.

J'ai fixé sur la caisse inférieure, entre les montants, une petite pièce en bois dur portant une rigole hémicylindrique perpendiculaire au plan vertical des montants ; le barreau sera placé dans cette rigole de même diamètre que lui et y sera maintenu par deux brides en laiton. Avant l'introduction de l'aimant dans la rigole, je règle par tâtonnements la position de l'appareil, de façon à mettre la rigole à très peu près perpendiculaire au méridien magnétique.

5. Conformément aux prévisions, le barreau se désaimante toujours. Les premiers chocs produisent dans le moment magnétique une diminution notable ; mais la décroissance due à chaque choc va graduellement en diminuant, de sorte que ce moment tend vers une limite qui dépend de l'état initial du barreau et de la grandeur du choc.

Mais, quel que soit l'état initial et quelle que soit la valeur du choc, la loi suivant laquelle décroît le moment magnétique est hyperbolique, c'est-à-dire que, si l'on prend pour abscisse le nombre des chocs subis et pour ordonnée la valeur correspondante du moment magnétique,

et si l'on trace une courbe continue passant par les points ainsi déterminés, on a une portion d'hyperbole équilatère dont l'asymptote utile est parallèle à l'axe des chocs. Cette courbe a donc pour équation

$$y = a + \frac{b}{x + c},$$

a représentant l'ordonnée de l'asymptote et $a + \frac{b}{c}$ l'ordonnée à l'origine de la courbe, c'est-à-dire la valeur initiale du moment magnétique considéré.

Dans le Tableau suivant, relatif au barreau non trempé et faiblement aimanté, les valeurs de y sont calculées d'après la formule précédente, dans laquelle on ferait

$$a = 7,95,$$
$$b = 16,767,$$
$$c = 3,24,$$

la chute du mouton étant de $86^{cm},5$.

Tableau I.

Nombre de chocs.	y observé.	y calculé.
0	13,15	13,13
1	11,85	11,90
2	11,20	11,15
5	10,10	9,98
10	9,20	9,21
20	8,65	8,67
30	8,40	8,45
40	8,35	8,38
50	8,25	8,26
100	»	8,11
1000	»	7,96
∞	»	7,95

6. La force démagnétisante croissant avec l'aimantation d'un barreau, il est naturel de penser que le décroissement du moment magnétique sera d'autant plus rapide que l'aimantation sera plus considérable. L'expérience confirme cette prévision. Dans le Tableau précédent, après dix chocs le moment a passé de 13,15 à 9,20, tandis que, dans une autre expérience, après dix chocs égaux aux précédents, le moment est descendu de 166,4 à 97,2; la chute est donc de 0,31 de la valeur initiale dans le premier cas et de 0,43 dans le second cas.

7. La trempe de l'acier a pour effet de rendre moins mobiles les particules de ce métal, quelle que soit la nature des forces moléculaires qu'elle met en jeu. Aussi l'influence de la trempe se fait-elle ici sentir par un ralentissement très marqué de la désaimantation par le choc. Dans une de mes expériences, j'avais donné à mon barreau trempé au rouge un moment magnétique égal à 41,2; la force démagnétisante était donc intermédiaire entre celles des deux expériences déjà signalées, où les moments initiaux étaient 13,15 et 166,4. Après dix chocs de même intensité que les précédents, le moment était encore égal à 31,4; la diminution n'était, par conséquent, que 0,24 de la valeur initiale, tandis que pour les autres elle était de 0,31 et de 0,43.

II. — *Chocs sur un barreau non aimanté.*

8. On éprouve certaines difficultés à obtenir un barreau d'acier non aimanté. Ceux qui sont livrés par les constructeurs possèdent, en général, un magnétisme notable, dû aux actions mécaniques qu'ils ont subies pendant qu'ils avaient une orientation quelconque. Je n'ai obtenu des tiges d'acier à peu près sans aimantation qu'en les maintenant perpendiculaires au champ magnétique produit par la terre et les masses de fer du laboratoire, et

en leur faisant subir dans cette position un certain nombre de recuits au rouge. J'ai pu arriver ainsi à avoir des tiges d'acier dont le moment magnétique variait entre 0,15 et 0,8, quand leur moment maximum dépassait certainement 600.

Un pareil barreau, recevant des chocs dans une position fixe, s'aimante toujours, à moins que sa direction ne soit précisément perpendiculaire au champ. Dans mes expériences, le barreau était maintenu vertical, son extrémité inférieure reposant sur la pièce de bronze fixée sur le fond de la caisse qui forme le pied de mon appareil à chocs, l'extrémité supérieure débordant et pouvant ainsi recevoir le choc du mouton.

9. Lorsqu'un barreau, dans ces conditions, reçoit des chocs répétés, il est soumis en même temps à la composante verticale du champ extérieur et à la force démagnétisante due à l'aimantation déjà produite ; la première force est constante; la deuxième, d'abord nulle, s'accroît avec l'aimantation. Le moment d'un pareil système de forces, appliqué à chacun des pôles d'une molécule, par rapport au centre de cette molécule, va donc graduellement en décroissant.

Le barreau s'aimante brusquement par le premier choc; l'aimantation s'accroît encore notablement par les trois ou quatre chocs suivants. A partir de là, des chocs nouveaux ne produisent plus que des effets d'autant plus faibles que le rang du choc est plus élevé : le moment magnétique tend vers une certaine limite. Pour le barreau dont j'ai donné plus haut les dimensions, j'ai obtenu, dans deux séries d'expériences, les nombres suivants, le mouton tombant d'une hauteur égale à $86^{cm},5$:

TABLEAU II.

Nombre de chocs.	Moments magnétiques. Première série.	Moments magnétiques. Seconde série.
0	0	0
1	7,40	7,40
2	8,80	8,60
3	9,25	»
5	9,60	9,30
10	9,90	9,70
20	10,35	10,00
30	10,55	»
40	10,70	»

10. La limite vers laquelle tend le moment magnétique dépend de l'intensité du choc, comme cela était à prévoir. Mais, de plus, la différence entre les moments magnétiques produits par le même nombre de chocs d'intensités différentes est sensiblement constante.

TABLEAU III.

Nombre de chocs.	Moments magnétiques $h = 86^{cm},5$.	Moments magnétiques $h = 21^{cm},5$.	Différences avec les premiers.	Moments magnétiques $h = 16^{cm},5$.	Différences avec les premiers.
1	7,40	5,75	1,65	5,20	2,20
2	8,60	6,75	1,85	6,45	2,15
5	9,30	7,60	1,70	7,10	2,20
10	9,70	7,90	1,80	7,55	2,15
20	10,00	»	»	7,90	2,10

Donc, à partir du premier choc, les valeurs absolues des accroissements successifs du moment magnétique sont indépendantes de l'intensité du choc.

11. Cela ne veut pas dire que, si l'on donne à un barreau une suite de chocs d'intensité variable, la courbe figurative des moments ne dépende que du premier choc. La loi précédente n'est vraie que si, dans une même série

d'expériences, les chocs gardent la même valeur. Il paraît, en effet, que, si l'on fait subir à un barreau partant d'une aimantation nulle une série de chocs d'intensité croissante, le mouton tombant d'une hauteur égale, pour le premier, à h_1 ; pour le deuxième, à h_2, ..., pour le $n^{\text{ième}}$, à h_n, le moment magnétique du barreau après ce choc de hauteur h_n est le même que s'il avait subi n chocs, tous de hauteur h_n. Le Tableau suivant porte, dans la première colonne, des numéros d'ordre ; dans la deuxième, les hauteurs de chute du mouton ; dans la troisième, les moments obtenus par un nombre de chocs égal au numéro d'ordre, les hauteurs de chute étant pour le premier la hauteur n° 1, pour le deuxième la hauteur n° 2, ..., pour le $n^{\text{ième}}$ la hauteur n° n ; dans la quatrième, les moments obtenus par n chocs de hauteur n° n.

TABLEAU IV.

1..........	16,5	5,20	5,20
2..........	26,5	6,50	6,85
3..........	36,5	7,50	7,60
4..........	46,5	8,15	8,15
5..........	56,5	8,75	8,70
6..........	66,5	9,10	9,10
7..........	76,5	9,55	9,40
8..........	86,5	9,90	9,90

12. Il est intéressant de rechercher quelle est la loi suivant laquelle un barreau s'aimante par un premier choc, quand l'intensité de ce choc varie. Les nombreuses expériences que j'ai faites à ce sujet montrent que la courbe dont les abscisses sont les intensités des chocs, c'est-à-dire, pour un mouton donné, les hauteurs h de chute de cette masse de bronze, et les ordonnées les moments magnétiques y du barreau, est une portion d'hyperbole équilatère, au moins pour des hauteurs variant de

0^{cm} à $86^{cm},5$. Cette hyperbole serait représentée par l'équation

$$y = \frac{ah}{h+b}.$$

Dans le Tableau suivant, je donne les moments magnétiques calculés d'après la formule précédente, dans laquelle on ferait $a = 8,48$ et $b = 12,6$, et les moyennes des moments observés dans plusieurs séries d'expériences :

TABLEAU V.

h	y calculé.	y observé.
16,5	4,95	4,90
26,5	5,75	5,65
36,5	6,30	6,30
46,5	6,70	6,60
56,5	6,90	»
66,5	7,15	7,15
76,5	7,30	»
86,5	7,40	7,40

Il est important de ne pas faire subir au barreau des chocs qui lui imprimeraient une déformation permanente : les phénomènes magnétiques deviendraient alors tout à fait irréguliers.

13. Lorsqu'un barreau, non aimanté préalablement, a acquis par l'action d'une série de chocs d'intensité donnée son moment magnétique maximum sous l'influence de la composante verticale terrestre par exemple, si l'on vient à le retourner bout pour bout, pour lui imprimer *un* choc nouveau, son moment magnétique retombe à une valeur très faible. Ainsi, porté de zéro à 9,8 par dix chocs sur un bout, il descendra à 1,35 par un seul choc sur l'autre bout ; dans une autre expérience, dix chocs plus faibles que les précédents ont amené le moment magnétique de zéro à 7,9 et *un seul* choc nouveau sur l'autre bout l'a réduit à 1,5.

III. — *Chocs sur un barreau aimanté dans un champ quelconque.*

14. Il est entendu, à moins que je ne spécifie le contraire, que les aimants entrant en expérience ont été recuits au rouge et n'ont encore subi aucun choc depuis le recuit.

Considérons un aimant prismatique, la composante en un point de la force du champ extérieur parallèle à l'axe de l'aimant (c'est-à-dire la composante verticale terrestre dans la plupart de mes expériences) et la force démagnétisante, résultante des actions magnétiques du barreau en ce point et des réactions élastiques des molécules environnantes. Il peut se présenter plusieurs cas, lorsque le barreau, maintenu fixe, reçoit des chocs.

15. *Premier cas.* — Lorsque la composante efficace du champ est de même sens que la force démagnétisante, il y a toujours diminution de l'aimantation du barreau. Le moment magnétique tend vers une certaine limite qui dépend de la trempe, du moment initial et de la hauteur de chute du mouton. La courbe figurative se rapproche d'une hyperbole équilatère ayant pour asymptotes des parallèles à l'axe des moments et à l'axe des chocs. L'effet du premier choc seul est, en général, plus grand que les effets des autres chocs consécutifs ensemble, comme on en peut juger par le Tableau suivant ($h = 86^{cm},5$) :

TABLEAU VI.

Nombre de chocs.	Moments magnétiques.	
	1re série.	2e série.
0	9,25	10,45
1	3,80	2,05
2	2,45	1,20
5	1,55	0,80

Nombre de chocs.	Moments magnétiques. 1re série.	2e série.
10	1,00	— 1,00
20	0,80	— 2,05

Il arrive, surtout si le choc est grand, que la limite puisse être inférieure à zéro, comme on vient de le voir. A partir de l'instant où le moment devient négatif, la force du champ devient de sens contraire à la force démagnétisante.

16. *Second cas.* — Lorsque la composante efficace du champ extérieur est de sens contraire à la force démagnétisante, le choc peut produire des effets différents.

1° Pour les barreaux fortement aimantés, dans lesquels la valeur moyenne de la force démagnétisante est considérable par rapport à la composante efficace du champ extérieur, il y aura diminution du moment magnétique, mais la diminution sera beaucoup moins rapide que dans le cas précédent. Le Tableau suivant est relatif à des chocs de $86^{cm},5$ de hauteur.

Tableau VII.

Nombre de chocs.	Moments magnétiques.
0	131,9
1	119,8
2	111,3
3	105,7
5	102,2
10	101,2

17. 2° Si la force démagnétisante est petite à côté de la composante du champ, le choc produit un accroissement du moment magnétique. C'est le cas des barreaux faiblement aimantés.

TABLEAU VIII.

Nombre de chocs.	Moments magnétiques. 1re série.	2e série.	3e série.
0	1,10	10,4	17,8
1	8,20	17,2	23,5
2	9,30	19,0	»
3	»	20,0	»
4	9,80	»	»
5	9,80	20,7	»
10	»	21,9	25,4
15	»	»	25,55

On peut voir que l'effet des chocs est d'autant plus sensible que la différence entre la force du champ et la force démagnétisante est plus grande.

18. 3° Enfin, on peut imaginer le cas intermédiaire, où la force démagnétisante contre-balancerait l'effet de la composante efficace du champ extérieur. Mais ce cas est purement théorique, car la force démagnétisante en un point est une fonction inconnue des coordonnées. Dans la pratique, on peut se placer au voisinage de ce cas limite et constater qu'alors l'influence du choc est faible, le moment magnétique tendant rapidement vers une limite qui diffère peu de sa valeur initiale. Ainsi un moment magnétique égal à 73,7 est devenu 76,8 par l'effet du premier choc et n'a plus varié pendant un deuxième et un troisième choc.

Ce cas limite, où la force démagnétisante ferait équilibre à la composante efficace de la force du champ, est un cas d'équilibre stable. Si, en effet, on imagine que la dernière force l'emporte un peu sur la première, l'aimantation s'accroîtra légèrement, et avec elle la force démagnétisante, qui arrivera à détruire l'effet de l'autre force; si c'est l'inverse, il y aura désaimantation partielle et, par suite, diminution graduelle de la force démagnétisante.

19. Lorsqu'un barreau est placé dans un champ intense, le choc n'apporte pas grande variation dans son aimantation. Ainsi, l'un des barreaux que j'ai employés ayant été introduit dans une bobine, j'ai commencé par lui donner le moment maximum qu'il peut atteindre sous l'action d'un fort courant, en faisant passer une centaine de fois ce courant dans la bobine : ce moment s'est élevé ainsi de zéro à 396,3 pour le premier passage, et à 476,8 pour le dernier [1]; si alors je lui fais subir des chocs pendant le passage du courant, le moment magnétique reste invariable. — Dans une seconde expérience, j'ai pris deux barreaux égaux dans les mêmes conditions et je les ai placés successivement dans la bobine magnétisante; j'ai fait passer cinq fois le courant pour le premier, et son moment a été trouvé égal à 362,5; quant au second, je lui ai imprimé un choc pendant chacun des passages des cinq courants, et son moment est devenu 364 seulement.

20. Lorsqu'un barreau placé dans une position fixe a pris un moment magnétique limite après un nombre convenable de chocs de hauteur donnée, si l'on vient à lui faire subir des chocs plus intenses, le moment magnétique se met à varier de nouveau pour tendre vers une limite nouvelle. Ainsi, la hauteur de chute étant de $56^{cm},5$, un barreau ayant un moment initial égal à 14,7 a atteint, au bout de 15 chocs, la valeur 7,7, qu'il a conservée pour 20 et 30 chocs; la hauteur de chute étant alors portée à $86^{cm},5$, *un seul* choc nouveau a abaissé le moment à 6,05, et une vingtaine de chocs lui ont fait atteindre sa nouvelle limite 4,6. — Mais si la dernière hauteur de chute est plus petite que la première, les derniers chocs n'ont aucune influence sur le magnétisme du barreau, pourvu

(1) L'unité employée est toujours la même, c'est-à-dire que le moment est calculé comme si le barreau était toujours à la même distance de l'aiguille de déclinaison dans la méthode de Gauss.

que celui-ci ait pris sa valeur limite pour les premiers. Dans une de mes expériences, un moment de 65,85 était descendu à sa valeur limite 30,25, sous des chocs de $85^{cm},6$; 30 chocs nouveaux, de hauteur $56^{cm},5$, l'ont laissé à 29,8.

21. Lorsqu'un barreau placé dans un champ magnétique a subi un certain nombre de chocs et qu'on le retourne bout pour bout, cela revient à changer le sens de la force du champ. Si donc la force démagnétisante et la composante efficace du champ étaient de même sens d'abord, elles seront de sens contraire ensuite, et l'on peut prévoir, d'après ce que j'ai dit précédemment, la marche du phénomène, en supposant le même nombre de chocs dans les deux sens. Si les deux forces sont d'abord de même sens, il y aura diminution rapide de l'aimantation et, quand le barreau sera retourné, le magnétisme reparaîtra graduellement sans atteindre sa valeur initiale. Si, au contraire, les deux forces étaient d'abord opposées et si l'aimantation est faible, le moment magnétique s'accroîtra pendant la première phase de l'expérience, puis, dans la seconde phase, diminuera rapidement pour tomber au-dessous de sa valeur initiale. Le Tableau suivant montrera les deux phénomènes à la fois :

TABLEAU IX.

Première phase.

Nombre de chocs.	Moments magnétiques. 1er barreau.	Moments magnétiques. 2e barreau.
0	+12,55	12,20
1	+ 5,00	15,80
2	+ 2,95	16,10
3	+ 2,10	16,55
5	+ 0,90	16,70
7	+ 0,10	16,80
10	− 0,30	16,85

Nombre de chocs.	Moments magnétiques.	
	1er barreau.	2e barreau.
15...............	— 0,70	17,05
20...............	— 0,95	17,00
30...............	— 1,65	17,10
40...............	— 1,70	17,00
50...............	— 1,70	17,10
	Deuxième phase.	
1...............	+ 2,30	13,95
2...............	+ 3,60	12,30
3...............	+ 4,80	12,00
5...............	+ 5,75	11,10
10...............	+ 6,90	9,90
20...............	+ 8,10	8,90
30...............	+ 8,90	8,10
50...............	+ 9,60	6,80

Dans les deux cas, le moment magnétique final est plus petit que le moment initial. — Pour une aimantation puissante, il y a diminution dans l'une et l'autre phase : un moment magnétique égal à 436,4 devient 336,9 par un choc sur un bout, et 285,5 par un nouveau choc sur l'autre bout du barreau.

22. Si l'on opère un grand nombre de fois le retournement d'un aimant qui ne se trouve pas dans ce dernier cas, en lui faisant subir à chaque fois le même nombre de chocs, on obtient deux séries de nombres décroissants jusqu'à ce qu'ils atteignent des valeurs à peu près fixes entre lesquelles le moment magnétique oscillera indéfiniment. Si le barreau est fortement aimanté, chacun des nombres de la deuxième série est d'abord plus petit que le nombre précédent et plus grand que le nombre suivant de la première série, c'est-à-dire que les moments après les chocs successifs vont en diminuant, quelle que soit l'extrémité frappée par le mouton ; mais, après un certain nombre de chocs, chaque nombre de la deuxième série est plus

petit que le nombre précédent et que le nombre suivant de la première série, comme lorsque l'aimantation initiale du barreau est faible.

IV. — *Résumé et conclusion.*

23. Quand un aimant, vierge de tout choc depuis le recuit au rouge qu'il a subi, reçoit une série de chocs égaux dans un champ nul, son aimantation diminue graduellement et tend vers une limite supérieure à zéro qui dépend de l'intensité des chocs. Si donc on admet que les vibrations produites par les chocs soustraient pour un instant les particules du corps à l'action de la force coercitive, on pourra imaginer que l'acier est un corps hétérogène formé de plusieurs sortes de molécules à forces coercitives diverses : l'effet d'une série de chocs de grandeur déterminée ne se ferait sentir que sur les molécules pour lesquelles la différence des moments de la force coercitive et de la force démagnétisante est inférieure à une valeur donnée correspondante.

Lorsqu'un barreau non aimanté reçoit *un* choc dans un champ magnétique, les seules molécules qui s'orientent sont celles pour lesquelles le moment de la force coercitive est inférieur à une certaine valeur, et l'équilibre s'établit au bout d'un certain nombre de chocs quand, pour chacune de ces molécules, la somme algébrique des moments de la réaction élastique, de la force coercitive et de la force du champ, tant intérieur qu'extérieur, est nulle. Si alors on vient à changer le sens de la force du champ extérieur, il suffit d'un seul nouveau choc pour ramener le barreau à une aimantation très faible.

Si un barreau qui a été recuit au rouge et aimanté reçoit des chocs dans un champ magnétique, il y a toujours désaimantation partielle, si l'aimantation est forte. Pour une aimantation faible, il y a encore diminution du

moment magnétique quand la force du champ est de même sens que la force démagnétisante; mais il peut y avoir augmentation dans le cas contraire. L'explication de ces différents phénomènes se déduit facilement de notre hypothèse. Mais le fait du changement de signe qu'on obtient souvent pour le moment magnétique, quand la composante efficace du champ et la force démagnétisante sont de même sens, provoque une autre remarque. Quand le moment magnétique de l'aimant passe par la valeur zéro, il n'y a pas en réalité destruction du magnétisme dans le barreau; car, s'il en était ainsi, l'effet du premier choc suivant devrait être de même ordre que les effets des premiers chocs inscrits aux Tableaux II et III, tandis qu'il n'est que de la grandeur des effets des chocs de son rang, c'est-à-dire en général peu important. Il y a donc alors dans le même barreau deux aimantations produisant des moments magnétiques égaux et contraires, la première aimantation correspondant à des forces coercitives élevées, la deuxième à des forces coercitives faibles. Si, du reste, on vient à changer le sens de la force du champ extérieur quand le barreau, après un certain nombre de chocs, a pris un moment négatif, il suffit d'un seul choc pour le faire remonter à une notable valeur positive.

SUR LE DOSAGE DES BASES DANS LES FLEGMES ET DANS LES ALCOOLS RECTIFIÉS;

PAR M. L. LINDET.

Kroemer et Pinner (1) ont, en 1869, découvert dans les derniers produits de la rectification des alcools une

(1) KROEMER et PINNER, *Deutsch. ch. Gesellschaft*, t. II, p. 401; t. III, p. 75.

base organique, dont ils n'ont pas déterminé la composition exacte; depuis cette époque, M. Ordonneau ([1]) a rencontré des bases dans un grand nombre d'alcools de provenances diverses, et M. Éd.-Ch. Morin les a signalées dans de l'eau-de-vie de Cognac ([2]) et dans des fuseloels de mélasses ([3]). Il a, de plus, par la distillation fractionnée, isolé plusieurs de ces bases et a donné de l'une d'elles la composition chimique. Cette base paraît identique à la β-glucosine de M. Tanret ([4]).

J'ai voulu rechercher si la présence de ces bases dans les alcools est constante ou si, au contraire, la quantité de ces produits renfermés dans un alcool quelconque varie avec la nature du moût dont il provient varie également avec les circonstances de la fermentation. De plus, ces bases constituant des corps d'une odeur repoussante et doués d'une certaine toxicité, il est intéressant, en se plaçant au double point de vue de la qualité de l'alcool et de son influence sur la santé publique, de rechercher quels sont les alcools qui en sont dépourvus, quels sont ceux où on les trouve en plus grande quantité.

A la vérité, quelques personnes ont émis l'hypothèse de la présence, dans certains alcools, d'une faible quantité d'ammoniaques composées; mais cette hypothèse demanderait, en tout cas, à être vérifiée expérimentalement, en recherchant de quelle façon ont été obtenus les alcools auxquels cette impureté a été attribuée. Les flegmes étant toujours acides au moment de leur distillation, on ne comprend pas aisément de quelle façon les sels de ces bases, les sulfates en particulier, si fixes d'ordinaire, auraient pu se dissocier.

([1]) M. Ordonneau, *Revue de la Distillerie*, 2 octobre 1887; *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVI, p. 333.

([2]) M. Éd.-Ch. Morin, *Comptes rendus*, t. CV, p. 1019.

([3]) M. Éd.-Ch. Morin, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 360.

([4]) Tanret, *Comptes rendus*, t. C, p. 1540.

Il est aisé, d'ailleurs, de distinguer les ammoniaques composées que certains produits alcooliques pourraient contenir des autres bases, en s'appuyant sur ce fait que les premières donnent avec la teinture de tournesol une réaction alcaline, tandis que les secondes sont, vis-à-vis d'elle, absolument neutres. Un premier dosage direct des ammoniaques composées par la méthode alcalimétrique, un second dosage de la totalité des bases par le procédé que je vais décrire, permettraient, en tout cas, de faire le départ des unes et des autres.

Je me suis proposé de rechercher un mode opératoire qui permît de doser les bases contenues dans les alcools sur une faible quantité de produit, et cela sans avoir recours à la distillation fractionnée.

M. Ordonneau a décrit un procédé qualitatif qui donne de bons résultats. Ce procédé consiste à distiller l'alcool suspect en présence de l'acide sulfurique, d'évaporer à sec et de reprendre le résidu par quelques gouttes de potasse ; il est facile alors de constater ces bases, de les reconnaître à leur odeur caractéristique, et même, pour une personne exercée, d'en estimer à peu près la proportion.

La méthode que j'emploie est différente : elle consiste à transformer, au moyen de l'acide sulfurique et du mercure, les bases en ammoniaque, et à doser ensuite cette ammoniaque par les procédés alcalimétriques connus.

C'est là le procédé que M. Kjeldahl a imaginé pour le dosage de l'azote dans les engrais ; il s'applique parfaitement au cas du dosage des bases dans les alcools, ainsi que je m'en suis assuré en soumettant à l'analyse les bases isolées par M. Morin, et que celui-ci a bien voulu mettre à ma disposition.

1^{lit} ou $0^{\text{lit}},5$ de flegme ou d'alcool est étendu à 50° Gay-Lussac environ et additionné de 20^{gr} d'acide sulfurique ordinaire (l'acide sulfurique pur du commerce, étant purifié au moyen du sulfate d'ammoniaque, retient toujours

une petite quantité de ce produit et ne peut servir à ce dosage). L'alcool est ensuite agité pendant quelque temps au contact de cet acide sulfurique et distillé doucement; on achève l'évaporation jusqu'à ce que toute l'eau ait disparu et l'on continue à chauffer jusqu'à décoloration presque complète du produit; on ajoute alors $0^{gr},5$ de mercure et l'on chauffe encore pendant une heure ou deux un peu au-dessous du point d'ébullition de l'acide sulfurique. Il ne reste plus qu'à étendre d'eau le liquide clair, à ajouter 20^{cc} de sulfure de sodium à 20 pour 100 et 80^{cc} de soude à 40°-45° B. On chauffe ce mélange dans l'appareil à réfrigérant ascendant de M. Schlœsing et l'on recueille l'ammoniaque dans une solution titrée d'acide sulfurique.

La sensibilité de la méthode permet de doser $\frac{1}{1000000}$ de base dans un flegme.

Je me suis assuré que, en reprenant par l'acide sulfurique la partie alcoolique distillée d'une opération semblable et en lui faisant subir le même traitement qu'au flegme primitif, on n'y retrouvait aucune trace de base. Dans les conditions de l'analyse, il n'y a donc pas de perte de bases, par suite de dissociation du composé sulfurique.

Pour compléter la vérification de la méthode, j'ai ajouté à 500^{cc} d'alcool à 50°, rectifiés sur l'acide sulfurique, une petite quantité de base pure ($0^{gr},025$). En distillant ce produit en présence de l'acide sulfurique et le traitant comme il a été indiqué plus haut, j'ai recueilli une dose d'ammoniaque identique à celle que m'a donnée une même quantité de base traitée directement par l'acide sulfurique et le mercure.

I. J'ai tout d'abord appliqué cette méthode au dosage des bases, soit dans les flegmes provenant de nos distilleries industrielles : flegmes de grains, de betteraves, de mélasses, soit dans les eaux-de-vie provenant de la distil-

lation des boissons fermentées : vins, cidres, etc. ([1]); et je crois pouvoir déduire des résultats que j'ai obtenus jusqu'ici que ces bases sont les produits de fermentations secondaires ou tout au moins d'actions secondaires accidentelles qu'exerce la levure dans des milieux favorables; mais que, en tout cas, elles ne semblent pas être des produits nécessaires de la fermentation alcoolique.

Dans les flegmes de mélasses de betteraves, on rencontre une quantité notable de ces bases, ainsi que le fait voir le Tableau suivant, où les chiffres inscrits représentent la quantité d'ammoniaque retirée de 1^{lit} d'alcool supposé à 100° ([2]) :

Flegme de mélasses de betteraves,	74°	mg 16,23
» » »	79°	18,09
» » »	79°	19,24
» » »	71°	23,05

La pureté de la levure que l'on emploie dans les distilleries d'où ces flegmes provenaient ne peut être mise en doute, et il est plus naturel d'expliquer la présence de cette proportion relativement grande de ces bases en supposant qu'au cours du travail de la sucrerie, pendant la cristallisation des sucres de troisième jet, par exemple, cristallisation qui dure plusieurs mois, et où le sirop est continuellement maintenu à 40° C. environ, pendant l'emmagasinage enfin, les mélasses ont été enva-

---

([1]) Tous ces produits m'ont été remis soit par le producteur lui-même, soit par son intermédiaire direct.

([2]) On peut, de la quantité d'ammoniaque trouvée, déduire la quantité de base que le produit alcoolique renferme. Mais cette quantité ne saurait être rigoureuse. M. Morin a, en effet, montré que l'on rencontre dans les alcools une série de plusieurs bases, dont la teneur en azote n'est pas constante. Cependant, si l'on prend comme type la base dont M. Morin a donné l'analyse, qui bout précisément à une température moyenne par rapport aux autres et, de plus, en représente la plus grande partie, on ne se trouve pas trop éloigné de la vérité en disant que, pour transformer le poids d'ammoniaque trouvé en poids de base, il suffit de multiplier par 3,6 le chiffre d'ammoniaque.

hies par des organismes étrangers, des bactéries, qui ont donné naissance aux produits de ce genre. On peut se convaincre d'ailleurs de ce fait en distillant ces mélasses avec de l'eau et en examinant le produit distillé, où l'odeur des bases se perçoit nettement.

Les rhums fournis par les mélasses de cannes se trouvent, et pour la même cause probablement, contenir une certaine proportion de ces produits basiques.

	mg
Rhum (Réunion), 60°	3,07
» (Guadeloupe), 63°	2,54
» (Martinique), 55°	5,30

On les rencontre encore dans les eaux-de-vie provenant de la distillation des boissons naturelles fermentées. Il convient de remarquer que, dans ce cas, la fermentation s'est développée sans addition de levain, a été abandonnée à elle-même, et que les ferments secondaires ont pu exercer leur action spéciale.

	mg
Eau-de-vie vieille [Vibrac] (Charente), 45°	1,29
Eau-de-vie distillée au laboratoire et provenant d'une vendange faite au laboratoire, 49°	0,95
Eau-de-vie de cidre, obtenue par la distillation d'un cidre pur, sans lies (Seine-Inférieure), 69°	1,35
Eau-de-vie de marcs de raisins [Barletta] (Italie), 53°	1,40

Il en est de même pour les flegmes de betteraves et de topinambours, obtenus dans les distilleries agricoles, là où la levure est rarement renouvelée, dans le courant de la campagne, et par suite se trouve peu à peu altérée par des ferments étrangers.

	mg
Flegme de betteraves, 74°	0,84
» » 54°	1,04
» » 58°	2,86
» de topinambours, 58°	0,93

Enfin, quand on examine les flegmes obtenus par la dis-

tillation des grains, on constate que la quantité de bases diminue dans une assez large mesure. Si la saccharification a eu lieu au moyen des acides, le grain a été chauffé dans les autoclaves à 120°-140°; si c'est au malt qu'on l'a demandée, le moût a été chauffé à 65°-70°, et dans l'un et l'autre cas les ferments spéciaux, auxquels on peut attribuer la production des bases, sont stérilisés, ou tout au moins atténués. En outre, il est d'usage d'ajouter à ces moûts des levains purs cultivés d'une façon spéciale.

	mg
Flegme de grains saccharifiés par l'acide, 59°....	0,52
» » 60°....	0,66
» » par le malt, 50°....	0.40
» (genièvre d'Anvers), 49°....	0,86

Les résultats obtenus par MM. Morin et Claudon ([1]) confirment encore la théorie que je viens d'indiquer, de la production des bases. En faisant fermenter de l'eau sucrée par la levure elliptique pure et en soumettant à la distillation fractionnée les produits provenant de cette fermentation, MM. Morin et Claudon n'ont rencontré aucune trace de base.

Je me hâte d'ajouter que les nombres cités plus haut ne doivent pas être considérés comme exprimant la quantité totale des bases produites par la fermentation dans les différents milieux, les vins étant toujours acides au moment de leur distillation, et une partie des bases pouvant par suite être retenue par les vinasses; mais, comme l'acidité adoptée pour la fermentation des moûts est sensiblement la même dans toutes les distilleries, ces nombres peuvent être regardés comme comparables entre eux.

II. Il m'a semblé également intéressant de rechercher les bases dans les alcools rectifiés que l'industrie livre à la consommation. La plupart n'en contiennent pas; on en

([1]) MM. Morin et Claudon, *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1109.

rencontre cependant qui, insuffisamment rectifiés ou bien provenant de flegmes trop impurs, en renferment des quantités appréciables.

L'administration des Contributions indirectes ayant, sur la demande de la Commission extraparlementaire des alcools, fait prélever dans les principales distilleries de nombreux échantillons d'alcool rectifié, ces échantillons ont été, par le laboratoire des Contributions indirectes, analysés à différents points de vue; on y a notamment recherché les bases au moyen de la méthode de M. Ordonneau.

M. Bardy, directeur de ce laboratoire, a bien voulu me demander d'examiner plusieurs de ces alcools, à l'aide de la méthode ci-dessus décrite, dans lesquels il avait reconnu une quantité sensible de bases, et de les comparer à d'autres où il n'en avait pas rencontré.

Les résultats de cette double analyse sont consignés dans le Tableau suivant :

	Appréciation donnée par M. Bardy (procédé Ordonneau)	Trouvé (procédé quantitatif).
Extra-fin	Néant	Néant
Extra-fin	Néant	Traces
Extra-fin	Légère odeur	$1^{mg},26$
Superfin	Légère odeur	Traces
Cœur	Néant	Traces
Cœur	Légère odeur	0,64
Fin	Légère odeur	1,56
Mauvais goût	Forte odeur	5,56

Ces chiffres montrent que quelques alcools vendus dans le commerce avec le nom et la qualité de fins, extra-fins et cœurs, contiennent encore une certaine quantité de produits basiques.

Ils montrent en outre qu'il y a entre le procédé qualitatif de M. Ordonneau et le procédé quantitatif dont je me

suis servi une correspondance suffisante, qui permettra, dans la plupart des cas, de contrôler les résultats obtenus.

SUR UN PROCÉDÉ ANTIQUE POUR RENDRE LES PIERRES PRÉCIEUSES ET LES VITRIFICATIONS PHOSPHORESCENTES;

PAR M. BERTHELOT.

La Collection des alchimistes grecs, transcrite dans certains manuscrits du XIIIe siècle (nº 2325 de la Bibliothèque nationale) et du XVe (nº 2327), renferme un petit Traité exposant les procédés pour « colorer les pierres précieuses artificielles, les émeraudes, les escarboucles, les hyacinthes, d'après le livre tiré du Sanctuaire du temple ».

Ce Traité contient une série de recettes purement techniques, analogues à celle du papyrus X de Leide (1), et dont quelques-unes remontent probablement à une haute antiquité.

On y trouve cités plusieurs auteurs alchimistes égyptiens, tels que Marie, Agathodémon, le pseudo-Moïse, Ostanès, Démocrite, ces trois derniers également nommés dans Pline (2). Les citations de notre Démocrite, en particulier, s'en réfèrent à son Traité sur l'art de colorer les verres, lequel ressemble singulièrement à ceux dont parlent Sénèque (3) et Diogène Laërce : ce qui ferait remonter l'alchimiste qui a pris le nom de Démocrite vers les origines de l'ère chrétienne (4).

(1) Voir mon *Introduction* à la *Collection des alchimistes grecs*, p. 19-73. Chez Steinheil, 1887.

(2) Comme magiciens, *H. N.* XXX, 2.

(3) *Epist.* XC.

(4) Voir mes *Origines de l'Alchimie*, p. 71 et 149.

Il m'a paru intéressant d'extraire de nos manuscrits certains procédés de teinture superficielle ou vernis, destinés à rendre les pierres précieuses et les objets de verre phosphorescents dans l'obscurité : sujet devenu fort intéressant de notre temps pour les parures des femmes et divers autres usages, mais dont on ne trouve, à ma connaissance, aucune trace ni dans Pline, ni dans les auteurs déjà publiés. On sait que ces auteurs traitent longuement des pierres précieuses, auxquelles les anciens attribuaient des propriétés mystérieuses et magiques. Mais l'éclat de l'escarboucle, si célèbre au moyen âge, et celui des autres pierres lumineuses, citées autrefois, étaient dus simplement à la réflexion, à la réfraction et à la dispersion de la lumière; tandis qu'aucun fait ne permet d'attribuer avec certitude aux pierres décrites par les anciens la propriété d'émettre de la lumière dans l'obscurité, ainsi que M. E. Becquerel l'a établi. C'est ce qui donnera, je crois, quelque intérêt au fragment que je vais traduire (1).

Quelles espèces produisent la coloration des pierres précieuses et par quel traitement? — Nous savons que l'agent commun dans les œuvres de cet art est la comaris (talc) et nous allons dire quelles espèces sont susceptibles de colorer les pierres; comment, unies à la comaris, elles colorent les verres et augmentent la teinte des pierres naturelles; quels sont les vases et les moyens du traitement.

En ce qui touche la fabrication des émeraudes, suivant l'opinion d'Ostanès, ce compilateur universel des anciens, les espèces employées sont la rouille de cuivre, les biles de toutes sortes d'animaux, et matières similaires. Pour les hyacinthes (améthystes), on emploie la plante de ce même nom (jacinthe) et la racine d'isatis, mise en décoction avec elle. Pour l'escarboucle, c'est l'orcanète et le sangdragon.

Pour l'escarboucle qui brille la nuit, et est appelée couleur de pourpre marine, ce sont les biles d'animaux marins, de poissons ou de cétacés, à cause de leur propriété de briller la nuit, et sur-

(1) Ms. 2327, f° 147, verso.

tout de leur couleur plus ou moins glauque. C'est ce que manifestent leurs entrailles, leurs écailles et leurs os phosphorescents. En effet, Marie s'exprime ainsi : « Si tu veux teindre en vert, mélange la » rouille de cuivre avec la bile de tortue : pour faire plus beau, » c'est avec la bile de tortue d'Inde. Mets-y les objets, et la tein- » ture sera de première qualité. Si tu n'as pas de la bile de tortue, » emploie du poumon marin (Méduse) bleu, et tu feras une tein- » ture plus belle. Lorsqu'elle est complètement developpée, les » objets émettent une lueur. ».

Ainsi Ostanès, pour les émeraudes, a pris les biles des animaux et la rouille de cuivre, mais sans y ajouter la couleur marine; pour l'hyacinthe, il a pris la plante du même nom, le noir indien et la plante d'isatis; pour le rubis, l'orcanète et le sangdragon. Marie a pris, de son côté, la rouille de cuivre et la bile des animaux marins. Quant à la pierre qui brille la nuit, c'est celle que les savants en matière de pierres appellent hyacinthe. C'est pourquoi il continue en ces termes : « Lorsque la teinture est com- » plètement développée, les objets teints projettent une lueur » pareille aux rayons du soleil. »

... Ostanès a parlé d'abord de la teinture de la pierre en rouge couleur de feu, qui ne brille pas la nuit. Mais, dans ce passage, l'opérateur expose que la pierre la plus précieuse qu'il convienne de préparer et de teindre est celle qui émet des rayons lumineux la nuit : de telle sorte que ceux qui la possèdent puissent lire et écrire, et faire n'importe quoi comme en plein jour. En effet, chaque escarboucle (teinte) peut être vue séparément de nuit, avec sa grosseur propre et sa pureté, que la pierre soit naturelle ou artificielle. On peut se diriger à l'aide de la lumière ainsi émise, en vertu de la propriété de ces pierres de briller la nuit. Car le mot employé ici ne s'applique pas seulement à la pierre qui brille le jour, mais à celle qui brille la nuit.

Les biles des animaux, perdant leur partie aqueuse, sont desséchées à l'ombre. Dans cet état, on les incorpore à la rouille de notre cuivre, ainsi qu'à la comaris; on fait cuire le tout ensemble selon les règles de l'art. Colorées par l'eau divine [1], elles prennent une teinte stable. Cette eau étant écartée, les pierres sont chauffées et, encore chaudes, trempées dans la teinture, suivant les préceptes des Hébreux.

Si, toutefois, la couleur tirée des biles ne donne pas à la pierre un vert suffisamment intense, on met celle-ci dans notre rouille,

---

[1] Polysulfure alcalin? ou autre liqueur active.

en ajoutant de la rouille de plomb commun, un peu de couperose et toutes les matières susceptibles de servir aux pierres que l'on veut surteindre, ou qui contiennent des figures : cela se fait surtout pour les émeraudes.

Il faut savoir que les biles des animaux marins ajoutent la phosphorescence à la coloration propre de chaque pierre, lorsqu'on les introduit en proportion convenable dans les matières tinctoriales propres à chaque couleur, ou avec certaines autres espèces.

D'après les noms d'Ostanès, de Marie, de Démocrite (1), les textes précédents se rattachent aux plus vieilles traditions de l'Égypte hellénisée ; si même ils ne remontent aux pratiques beaucoup plus anciennes des prêtres égyptiens et du culte de leurs divinités. La mise en œuvre de couleurs superficielles pour rehausser l'éclat des pierres précieuses est encore usitée de nos jours : on sait à quelles fraudes elle a donné lieu dans le commerce des diamants jaunes ; mais j'ignore si l'on s'en sert aujourd'hui pour communiquer à ces pierres la phosphorescence. Quoi qu'il en soit, j'ai donné les textes, et ils ne laissent aucun doute sur l'emploi antique des pierres précieuses rendues phosphorescentes dans l'obscurité, par l'usage des teintures superficielles, provenant de matières dont nous connaissons les propriétés analogues. Cette phosphorescence, due à l'application de matières organiques oxydables, ne devait pas être durable ; mais elle pouvait se prolonger pendant plusieurs heures, peut-être plusieurs jours, et elle pouvait être rétablie ensuite par de nouvelles applications des mêmes agents. C'est un chapitre curieux à ajouter à ce que nous savons des connaissances pratiques des anciens.

---

(1) *Origines de l'Alchimie*, p. 70.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE GÉNÉRALE DE SYNTHÈSE DES COMBINAISONS AROMATIQUES;

PAR MM. C. FRIEDEL ET J.-M. CRAFTS.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

INTRODUCTION.

Dans notre premier Mémoire [1], nous avons montré que les chlorures d'alcools, les chlorures d'acides et plusieurs chlorures, soit de radicaux carbonés, soit de métalloïdes, réagissent sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium et donnent des carbures, des acétones, des combinaisons organo-métalloïdiques correspondantes.

Nous allons, dans ce deuxième Mémoire, étudier une autre série de réactions, que nous avons découvertes guidés par des idées théoriques, sur lesquelles nous reviendrons après avoir exposé les faits.

Ces réactions consistent, en somme, dans la fixation sur la benzine, ou sur ses homologues, de divers corps simples, radicaux ou anhydrides d'acides.

Elles se distinguent de celles décrites dans le premier Mémoire, en ce que celles-ci donnent lieu à une substitution, un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la benzine ou, en général, de l'hydrocarbure aromatique étant remplacés par le radical ou le corps simple qui était uni au chlore, tandis que celui-ci se combine à l'hydrogène déplacé.

Pour les exprimer, on arrive toujours à une équation de la forme

$$C^6H^6 + CH^3Cl = C^6H^5\text{-}CH^3 + HCl.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 449.

Celles dont nous allons parler, à ne prendre que le résultat final, peuvent se formuler sans élimination d'acide chlorhydrique, par exemple :

$$C^6H^6 + O = C^6H^5OH.$$

Mais les choses ne sont pas aussi simples en réalité. Il se dégage toujours de l'acide chlorhydrique, provenant forcément cette fois du chlorure d'aluminium.

On peut écrire la réaction

$$C^6H^6 + O + Al^2Cl^6 = C^6H^5OAl^2Cl^5 + HCl,$$

et c'est seulement au moment où l'on traite le produit brut par l'eau que la combinaison aluminique est détruite et le produit final, le phénol, dans l'exemple choisi, mis en liberté.

On voit que le chlorure d'aluminium n'agit plus, comme dans les réactions de substitution décrites dans le premier Mémoire, simplement par sa présence; il ne fait plus, pour ainsi dire, la navette entre l'hydrocarbure et le chlorure pour fixer l'un sur l'autre le résidu du carbure diminué de H et celui du chlorure diminué de Cl. Il intervient dans la réaction sans pouvoir être récupéré et doit être employé en proportions correspondant à celles du produit devant être formé.

Toutefois, ceci n'est pas exact pour les fixations d'hydrocarbures non saturés sur la benzine et sur les autres hydrocarbures aromatiques.

Dans ce cas, qui, d'ailleurs, rentre, d'après l'interprétation que nous en donnons, dans celui de substitutions faites par le moyen de chlorures, il n'y a pas dégagement d'acide chlorhydrique et le chlorure d'aluminium n'a pas besoin d'être employé en quantités proportionnelles à celles du produit qui doit être obtenu.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DES ÉLÉMENTS ET DES RADICAUX BIVALENTS SUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES, EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

OXYGÈNE ET BENZINE.

Lorsqu'on fait passer à froid de l'oxygène sec dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium, on observe facilement qu'il se produit une absorption du gaz.

Toutefois, dans ces conditions, la réaction est fort lente et la quantité du composé oxygéné formé très faible. On obtient ce dernier en beaucoup plus notable proportion en faisant passer un courant d'oxygène ou plus simplement d'air séché au moyen d'un flacon de Woulf à acide sulfurique et d'un tube à ponce sulfurique, dans l'hydrocarbure additionné de chlorure d'aluminium et maintenu à une température voisine de son point d'ébullition dans un appareil à reflux. Au bout d'un temps assez long, on arrête l'opération et l'on verse le mélange dans l'eau pour décomposer le chlorure d'aluminium et les combinaisons organométalliques qui ont pu se former.

La couche huileuse qui surnage étant distillée donne d'abord la benzine non attaquée, et laisse des produits non distillables, qui présentent une belle couleur rouge tirant sur l'orangé et qui sont solubles en rouge dans la benzine, l'éther, le sulfure de carbone, insolubles dans l'alcool, dans l'acide acétique et dans l'eau. Nous n'avons pas encore étudié ces produits sur lesquels nous nous proposons de revenir plus tard et qui renferment évidemment des dérivés du phénol.

Le liquide aqueux, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et agité avec de l'éther, donne une solution éthérée, qui abandonne, après évaporation, du

phénol tout à fait pur, cristallisant en longues aiguilles, à peine déliquescentes, distillant à 192°.

Nous en avons eu assez pour pouvoir vérifier sur ce corps les diverses réactions du phénol, et pour en faire l'analyse. On a trouvé :

	gr
Matières	0,2155
Acide carbonique	0,604
Eau	0,1435

ou, en centièmes,

		Théorie. (C^6H^6O).
C	76,43	76,59
H	7,39	6,37

Il s'est donc formé du *phénol* par l'action de l'oxygène en présence du chlorure d'aluminium sur la benzine et l'on peut ainsi réaliser directement la synthèse que MM. Wurtz, Dusart et Kekulé ont effectuée en deux temps, en commençant par transformer le phénol en acide sulfoconjugué et en fondant ensuite le sel de cet acide sulfoconjugué avec la potasse.

Nous devons ajouter que l'intérêt de la réaction que nous venons de décrire est surtout théorique. La quantité de phénol obtenue n'est pas grande, sans doute en raison de la formation des produits accessoires colorés en rouge dont nous avons parlé plus haut.

OXYGÈNE ET TOLUÈNE.

Le toluène se comporte de la même manière que la benzine et, après un traitement convenable, fournit du *crésylol* liquide, bouillant à 200°, et présentant les caractères connus du métacrésylol.

Il a donné, à l'analyse, les nombres suivants :

	gr
Matière	0,2225
Acide carbonique	0,6305
Eau	0,160

..a centièmes,

		Théorie. (C^7H^8O).
C	77,3	77,77
H	7,9	7,47

Il se produit, comme avec la benzine, des composés plus condensés, non distillables, solubles dans le toluène; ceux-ci ne sont pas rouges, mais bruns.

SOUFRE ET BENZINE.

La fixation de l'oxygène sur la benzine et sur le toluène, dans les conditions que nous venons de décrire, devait nous conduire à essayer celle du soufre. Nous avons trouvé que le soufre réagit facilement sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, vers 75° ou 80°, et fournit, avec dégagement d'acide chlorhydrique et d'hydrogène sulfuré, plusieurs dérivés sulfurés de la benzine.

On ajoute du soufre en poudre à un mélange de benzine avec un poids de chlorure d'aluminium allant de 13 à 20 ou 25 pour 100 et l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant aussi longtemps que le dégagement d'acide chlorhydrique et d'hydrogène sulfuré est notable.

La réaction dure de quinze à vingt heures pour 1^{kg} de benzine, 80^{gr} de soufre et 130^{gr} de chlorure d'aluminium.

On traite ensuite par l'eau et l'on distille, après avoir décanté. La benzine ayant passé, il reste des produits bouillant beaucoup plus haut et qui se séparent en trois par la distillation.

La première partie est le *mercaptan phénylique*, C^6H^5SH, qui s'est formé aux dépens de la benzine par une réaction tout à fait parallèle à celle qui fournit le phénol par addition directe d'oxygène

$$C^6H^6 + S = C^6H^5SH.$$

Le mercaptan ainsi obtenu bout à 170°-173° et donne

en solution alcoolique avec le bichlorure de mercure un précipité floconneux que l'ébullition transforme en cristaux. Traité par l'iode, il fournit une masse cristalline de bisulfure de phényle. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue.

La portion passant ensuite, et que les fractionnements séparent facilement de la première, bout vers 288°; elle est liquide; c'est le *sulfure de phényle* $(C^6H^5)^2S$.

On a dosé le soufre dans ce dernier en le chauffant avec un excès de brome et de l'eau à 230° pendant quatorze heures. On a eu :

Matière........................	$0^{gr},2175$
Sulfate de baryte.............	$0^{gr},281$

en centièmes :

		Théorie.
S =	17,74	17,20

En dernier lieu, on obtient un corps cristallisé fondant à 153°-154°, bouillant de 6° à 8° au-dessus du point d'ébullition du mercure, c'est-à-dire à 364°-366°.

Il est soluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une belle coloration pourpre. Il a toutes les propriétés et la composition de la combinaison découverte par Stenhouse (¹) dans l'action du sulfure de phosphore sur le phénol, et étudiée ensuite par M. Graebe (²). Ces savants lui ont assigné la formule $(C^6H^4)S^2$ et le nom de *disulfure de diphénylène*.

L'analyse a donné pour ce corps :

	gr
Matière........................	0,2435
Acide carbonique...........	0,5914
Eau..............................	0,0975

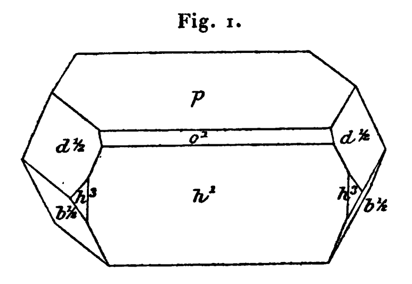
(¹) *Liebig's Annalen*, t. CXLIX, p. 252.
(²) *Ibid.*, t. CLXXI, p. 178.

ou, en centièmes :

		Théorie $(C^6H^4S)^2$.
C	66,24	66,66
H	4,44	3,70
S	»	29,62

Le disulfure de diphénylène, déposé par évaporation lente d'une solution dans le sulfure de carbone, se présente en beaux prismes clinorhombiques d'un vif éclat, allongés

Fig. 1.



perpendiculairement au plan de symétrie et présentant les faces p, h^1, $d^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{2}}$, o^1, h^3 (*fig.* 1); les faces p et h^1 sont dominantes.

	Angles mesurés (normales).	Angles calculés.
	° ′	° ′
$^*ph^1$	74.12	»
$^*po^1$	27. 7	»
$^*pd^{\frac{1}{2}}$	63.32	»
h^1m	»	74.41
h^1h^3	61.25	61.16,5
mm	»	149.26
pm	»	85.52
$d^{\frac{1}{2}}o^1$	60. 3	59.57
$d^{\frac{1}{2}}m$	»	22.20
o^1h^1	47. 6	47. 5
$d^{\frac{1}{2}}h^1$	70.4.5	70.14
a^1p	»	35.48

	Angles mesurés (normales).	Angles calculés.
	° ′	° ′
$a^1 h^1$	»	70. 0
$p b^{\frac{1}{2}}$	70.43	70.32
$b^{\frac{1}{2}} a^1$	»	65.44
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ (zone $b^{\frac{1}{2}} g^1$)	48.41	48.32
$b^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}}$ (zone $p\, b^{\frac{1}{2}}$)	45.57	45.57
$b^{\frac{1}{2}} h^1$	81.57	81.55
$d^{\frac{1}{2}} h^3$	22.35	22.40
$b^{\frac{1}{2}} h^3$	29.50	29.56

On déduit des trois premiers angles

$$D_h : D_l : h = 0{,}26357 : 1 : 0{,}31119,$$
$$b : h = 3{,}3229.$$

Angle plan de la base .... 29°32′

Le disulfure de diphénylène ayant été dissous dans l'acide acétique cristallisable et additionné à chaud d'une quantité convenable d'acide chromique, lui-même dissous dans l'acide acétique, a rapidement réduit l'acide. Par l'addition d'eau, on a obtenu un précipité qui, séparé par filtration, séché et cristallisé dans la benzine, s'est montré formé de deux corps différents suivant la quantité d'oxydant employé.

Quand on emploie deux molécules $\frac{2}{3}$ de CrO^3 pour une molécule de disulfure $C^{12}H^8S^2$, on obtient une sulfone fondant à 325° (M. Graebe dit qu'elle fond au-dessus de 300°) et qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans le colorer. Quand on emploie une quantité moindre d'anhydride chromique et surtout $\frac{4}{3}$ CrO^3 pour une molécule de disulfure, ce n'est pas un mélange de la sulfone précédente avec le bisulfure non attaqué que l'on obtient, mais un produit particulier fondant à 241°, cristallisant dans la benzine, dans laquelle il est peu soluble à froid,

en petits prismes clinorhombiques d'un aspect différent de celui du disulfure, solubles surtout dans l'acide acétique cristallisable. Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge violacé. L'analyse leur assigne la formule $C^{12}H^{8}S^{2}O^{2}$, ainsi que l'indiquent les nombres suivants :

	gr
Matière	0,1259
Acide carbonique	0,2675
Eau	0,0444

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C	57,94	58,66
H	3,91	3,22
S	»	25,80
O	»	12,90

Le sulfure de phényle et le disulfure de phénylène s'obtiennent aussi en quantité notable, ainsi que nous l'avons dit dans notre premier Mémoire, quand on fait réagir le chlorure de soufre $S^{2}Cl^{4}$ sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

ANHYDRIDE CARBONIQUE.

Lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride carbonique desséché par son passage à travers des tubes à ponce sulfurique et à anhydride phosphorique dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium et maintenue à une température voisine de son point d'ébullition, on voit se dégager d'une manière continue une petite quantité d'acide chlorhydrique. Après un temps assez long, allant jusqu'à plusieurs jours, on arrête l'opération et l'on traite le mélange par l'eau. On décante la couche huileuse supérieure et, après avoir fait passer la couche aqueuse inférieure à travers un filtre mouillé, pour lui enlever les gouttelettes huileuses qu'elle pourrait tenir en suspension,

on y ajoute une petite quantité d'acide sulfurique et l'on agite avec de l'éther. L'éther, décanté et distillé, abandonne un acide cristallisable qui n'est autre que l'acide benzoïque, ainsi que le démontrent ses propriétés et la composition de son sel d'argent. Cet acide fond à 120°; il se sublime facilement et bout à 235°-240°. Il est soluble dans l'eau à chaud et cristallise par le refroidissement en lamelles brillantes.

L'analyse du sel d'argent a donné :

Matière employée	$0^{gr},2319$
Argent	$0^{gr},1089$

ou, en centièmes :

	Théorie. ($C^7H^5AgO^2$).
46,96	47,16

Pendant la calcination, on a senti une odeur prononcée de benzophénone.

La réaction peut donc s'exprimer par l'équation

$$C^6H^6 + CO^2 = C^6H^5CO^2H,$$

ou plutôt, en faisant intervenir l'hypothèse de la production d'une combinaison organométallique,

$$C^6H^5Al^2Cl^5 + CO^2 = C^6H^5CO^2Al^2Cl^5$$

et

$$C^6H^5CO^2Al^2Cl^5 + H^2O = C^6H^5CO^2H + Al^2Cl^5(OH).$$

On voit que, considérée ainsi, la réaction est tout à fait analogue à la synthèse du propionate de sodium, réalisée par M. Wanklyn, en faisant réagir l'anhydride carbonique sur le sodium-éthyle.

ANHYDRIDE SULFUREUX.

L'anhydride sulfureux se fixe de même, mais beaucoup plus énergiquement, sur la benzine additionnée de chlorure d'aluminium et doucement chauffée. On voit se pro-

duire un abondant dégagement d'acide chlorhydrique ; il est facile de suivre la marche de la réaction en absorbant cet acide et en le pesant. Quand le poids de l'acide chlorhydrique dégagé dépasse notablement celui de la moitié du chlorure d'aluminium employé, il est bon d'interrompre l'opération et de verser le mélange par petites portions dans l'eau froide. Si l'on poussait la réaction plus loin et de même si on laissait refroidir le mélange, il se déposerait au fond du vase une masse solide de sel d'alumine, très difficile à dissoudre sans l'aide de la chaleur ; or l'emploi de cette dernière a l'inconvénient d'altérer partiellement le produit formé.

Le liquide aqueux est décanté soigneusement et filtré sur un filtre mouillé pour le séparer de la benzine et des matières huileuses qui ont pu se former. Il est ensuite additionné d'acide chlorhydrique, puis agité avec de l'éther. Ce dernier, décanté, abandonne à l'évaporation une matière cristalline parfois d'un beau blanc, parfois aussi jaunâtre ou brunâtre et mélangée de matières huileuses.

Ces cristaux ne sont autre chose que l'*hydrure de sulfophényle* ou acide benzylsulfureux, obtenu, comme on sait, par M. Kalle (1) et par MM. Otto et Ostrop (2) dans la réaction du zinc-éthyle ou de l'amalgame de sodium sur le chlorure phénylsulfureux.

Le composé cristallisé est peu soluble dans l'eau, et l'addition d'acide chlorhydrique à une solution moyennement concentrée de l'un de ses sels le précipite sous la forme de longues aiguilles cristallines ou de lames rectangulaires tronquées sur les angles et s'éteignant dans la lumière polarisée parallèlement à leurs bords. Elles paraissent être orthorhombiques.

---

(1) *Annalen der Chem. und Phys.*, t. CXIX, p. 153, et *Répertoire de Chimie pure,* 1862, p. 143.

(2) *Annalen der Chem. und Phys.*, t. CXLI, p. 365 ; *Ann. de Chimie et de Phys.*, 4e série, t. XI, p. 485.

Les cristaux commencent à se ramollir à 70°; ils commencent à couler à 77° et sont entièrement fondus à 80°. La même matière fondait le lendemain à 65°. M. Otto indique 68°-69°.

Elle est fort altérable à l'air, et les cristaux les plus purs et les plus secs se transforment peu à peu en un liquide sirupeux, qui cristallise en petites aiguilles lorsqu'on l'abandonne sur l'acide sulfurique.

Cette transformation a lieu avec absorption d'oxygène, et le produit formé n'est autre que l'acide phénylsulfureux ou phénylsulfoné $C^6H^5.SO^3H$, que nous avons pu facilement caractériser par la propriété qu'il possède de fournir du phénol lorsqu'on le traite par la potasse fondante.

Analyse de l'hydrure de sulfophényle.

	gr
Matière	0,2705
Acide carbonique	0,4955
Eau	0,1095

ou, en centièmes :

		Théorie ($C^6H^6SO^2H$).
C	49,95	50,70
H	4,49	4,22
S	»	22,53

Lorsqu'on neutralise l'hydrure de sulfophényle exactement par une solution de soude et qu'on précipite par l'azotate d'argent, on obtient un sel d'argent en lamelles cristallines. Celui-ci a donné à l'analyse la proportion d'argent exigée par la formule $C^6H^5SO^2Ag$. On doit cependant remarquer que ce nombre, ainsi que celui du carbone trouvé dans l'analyse précédente, sont un peu faibles, ce qui n'est pas étonnant en raison de la facilité avec laquelle l'hydrure de sulfophényle s'altère.

Matière	$0^{gr},2138$
Chlorure d'argent	$0^{gr},1198$

ou, en centièmes :

Trouvé.	Théorie $C^6H^5SO^2Ag$.
42,17	43,37 (1)

La réaction entre la benzine et l'acide sulfureux s'est donc passée suivant l'équation

$$C^6H^6 + SO^2 = C^6H^5SO^2H$$

ou plutôt en faisant intervenir le composé organo-métallique

$$C^6H^6Al^2Cl^6 + SO^2 = C^6H^6SO^2Al^2Cl^6$$

et

$$C^6H^5SO^2Al^2Cl^5 + H^2O = C^6H^5SO^2H + Al^2Cl^5(OH).$$

On connaît déjà une réaction qui peut être mise en parallèle avec celle que nous venons de décrire : c'est celle découverte par M. Hobson; ce chimiste a obtenu l'acide auquel il a donné le nom d'*acide méthyldithionique* en faisant réagir l'anhydride sulfureux sur le zinc-méthyle

$$Zn(CH^3)^2 + 2SO^2 = (CH^3SO^2)^2Zn.$$

(1) MM. C.-E. Colby et C.-S. Mc Loughlin ont montré récemment (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XX, p. 195) qu'en faisant passer l'anhydride sulfureux aussi longtemps qu'il est absorbé dans un mélange de benzine et de chlorure d'aluminium et en chauffant ensuite tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, on obtient la diphénylsulfine $(C^6H^5)^2SO$ fondant à 70°-71°, et donnant par oxydation la diphénylsulfone.

La formation de cette sulfine se comprend aisément et résulte de la réaction du dérivé organo-aluminique de la benzine sur ce même composé, ayant fixé une molécule d'acide sulfureux.

On pourrait la représenter par l'équation suivante :

$$C^6H^5SOOAl^2Cl^5 + C^6H^5Al^2Cl^5 = C^6H^5SOC^6H^5 + O(Al^2Cl^5)^2.$$



ANHYDRIDE PHTALIQUE ET BENZINE.

On mélange l'anhydride phtalique avec cinq fois son poids de benzine ; on ajoute peu à peu le chlorure d'aluminium, en chauffant doucement. Il se produit un vif dégagement d'acide chlorhydrique. Lorsque celui-ci se ralentit notablement, on traite le mélange par l'eau. La réaction est très vive. On ajoute de l'acide chlorhydrique et on fait bouillir, pour chasser la benzine. Il se sépare une masse poisseuse fondue qu'on enlève et qu'on reprend par une solution de carbonate de sodium. La plus grande partie du produit se dissout ; on filtre la liqueur et l'on décompose le sel de sodium par l'acide chlorhydrique. On lave le précipité deux ou trois fois à l'eau froide, puis on porte à l'ébullition avec une certaine quantité d'eau. Le refroidissement de la solution fournit des cristaux aciculaires d'acide orthobenzoylbenzoïque (β-benzoylbenzoïque). On continue à reprendre la masse par l'eau jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de cristaux.

Cet acide, comme celui obtenu par M. Zincke [1] en oxydant le benzyltoluène, fond au-dessous de 100°.

On en a préparé le sel d'argent, en saturant exactement l'acide par la soude et en précipitant par l'azotate d'argent. Pour enlever l'acide orthobenzoylbenzoïque qui aurait pu rester mélangé, on a repris le précipité séché par l'alcool bouillant, dans lequel l'acide est très soluble. On a analysé le précipité resté sur le filtre.

La solution alcoolique chaude a laissé déposer par le refroidissement de fines aiguilles blanches de benzoylbenzoate d'argent.

$0^{gr},3188$ de ce sel ont laissé à la calcination $0^{gr},1041$ d'argent ; ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie ($C^{14}H^{9}O^{3}Ag$).
Ag........	32,65	32,43

Pendant la décomposition du sel, on a senti une forte odeur de benzophénone.

On a chauffé une petite quantité d'acide benzoylbenzoïque avec la potasse fondue, jusqu'à disparition de la couleur bleue qui s'était produite d'abord. Il se condense une goutte de benzine. On ajoute de l'acide chlorhydrique, on distille plusieurs fois en ajoutant de l'eau, et l'on extrait de l'éther la solution aqueuse recueillie.

L'éther évaporé laisse un peu plus de moitié du poids de la matière primitive d'acide benzoïque, distillant à 247° et fondant à 121°, après une sublimation.

Dans la cornue qui avait servi à la distillation, il restait une petite quantité d'une matière fondant sous l'eau, et formée probablement d'acide benzoylbenzoïque non attaqué.

L'acide orthobenzoylbenzoïque cristallise dans l'alcool ou dans l'alcool additionné de toluène en jolis prismes anorthiques ayant la forme déterminée par M. Bodewig (*Zeitschrift für Krystallographie*, t. III, p. 383).

ANHYDRIDE PHTALIQUE ET TOLUÈNE.

On a mélangé de l'anhydride phtalique avec le double de son poids de toluène; on a ajouté le chlorure d'aluminium par portions, mais assez rapidement. Le mélange s'est échauffé et il y a eu un fort dégagement d'acide chlorhydrique. Quand on en a eu ajouté une fois et demie le poids du toluène, la réaction a semblé tout d'un coup marcher beaucoup moins vite. On a recueilli sensiblement la quantité théorique d'acide chlorhydrique.

La réaction terminée, on a traité par l'eau, toujours en ayant soin de verser le produit dans beaucoup d'eau, ce qui a occasionné un fort dégagement de chaleur, et l'on a abandonné pendant la nuit. Il s'est déposé en abondance dans l'excès de toluène des cristaux durs et jaunâtres. Le toluène renfermait, en outre, une certaine quantité d'acide en dissolution; on l'en a extrait en évaporant le dissolvant.

Malgré les pertes, on a obtenu plus d'une fois et demie le poids du toluène en produit cristallisé.

L'acide peut être purifié par des cristallisations dans une très grande quantité d'eau bouillante ; mais il est très peu soluble dans ce dissolvant, et il vaut mieux le purifier en le faisant dissoudre dans le toluène bouillant et le laissant cristalliser par refroidissement. On obtient ainsi le produit en beaux prismes blancs.

Le point de fusion ne change plus par des cristallisations répétées dans le toluène ou dans l'eau, et le sel de baryte préparé avec l'acide ainsi purifié fournit un acide ayant aussi le même point de fusion, lorsqu'il est préparé avec des portions successives déposées dans une même dissolution. On a obtenu ainsi 1 partie d'acide pur et $\frac{1}{3}$ environ d'un produit jaune dont on peut retirer une certaine quantité d'acide en le faisant bouillir avec l'eau de baryte.

Après ce traitement, il reste une petite quantité d'un corps résineux qui n'a pas été étudié.

Le point de fusion de l'acide est de 146°. Humide, il fond plus bas que sec et, pour avoir le point véritable, il faut dessécher l'acide pendant quelques heures à une température s'élevant graduellement jusqu'à 110°.

L'acide fond sous l'eau bouillante. Il ne distille pas sans décomposition. Il est très peu soluble dans l'eau bouillante et la plus grande partie du produit dissous se sépare par le refroidissement sous la forme d'un précipité laiteux qui se transforme en petits prismes lamelleux ne s'éteignant pas dans le sens de leur longueur.

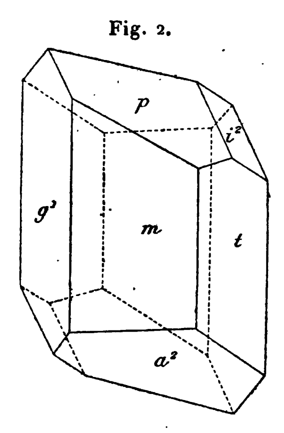
L'acide est très soluble dans l'alcool, surtout à chaud ; moins soluble dans l'éther, très soluble dans la benzine et surtout dans le toluène bouillant, dont il se sépare en grande partie à froid en groupes de cristaux rayonnés aciculaires qui sont anhydres.

Une dissolution aqueuse très étendue de l'acide a un goût sucré assez prononcé ; il en est de même de beaucoup de ses sels.

Forme cristalline de l'acide paratoluylorthobenzoïque.

Prisme anorthique : faces p, m, t, g^1, a^2, i^2 (*fig.* 2).

Fig. 2.



Le rapport de la grande diagonale de la base D à la petite d et à la hauteur h est 1,2462 : 1 : 0,8648.

		Calculé.		Acide benzoylbenzoïque. (Bodewig.)
		° ′	° ′	° ′
Angles des axes..	Dd.......	81.11	»	»
	dh........	94.18	»	»
	Dh.......	77.17	»	»
Angles plans au sommet o......	de p......	101.52	»	»
	de m......	101.41	»	»
	de t.......	82.14	»	»
Angles des faces (normales)....	* mt......	79.30	»	79.36
	* pm......	95.36	»	»
	* pt.......	79.37	»	»
	* ma^2.....	52.39	»	52.36
	* ta^2......	69.35	»	65.52
	pg^1.......	77.53	77.46	»
	* mg^1.....	45. 3	»	41.56
	tg^1.......	55.29	55.27	58.32
	i^2p.......	31.22	30.48	»
	i^2g^1......	46.20	46.27	47.44
	pa^2(adj.)..	41.33	41.32	»
	i^2a^2......	46.52	47.16	47.20

L'acide benzoylorthobenzoïque, d'après les mesures de M. Bodewig, que nous avons placées dans la troisième colonne en regard des nôtres, a une forme qui se rapproche de celle de l'acide paratoluylorthobenzoïque ; toutes les faces se correspondent, sauf notre face *p* et π de M. Bodewig. Voici, d'ailleurs, la correspondance des faces dans la position que nous avons préféré donner à notre cristal :

	Bodewig.
m	*o'*
t	*c*
g^2	*p'*
a^2	*o*
i^2	*p*
p	
	π

Sel d'ammoniaque $CH^3.C^6H^4.CO.C^6H^4.CO^2AzH^4$.— Ce sel est très soluble dans l'eau bouillante et se dépose en partie par le refroidissement en aiguilles soyeuses. Desséché pendant quelques heures sur l'acide sulfurique, il ne perd plus rien par un séjour prolongé dans l'air sec, ni même quand on le chauffe pendant une heure et demie à 90°.

Une portion chauffée à 100° pendant dix-sept heures a perdu 0,5 pour 100 de son poids et s'est en même temps colorée en rose, probablement par suite d'une oxydation.

Sel de sodium $CH^3.C^6H^4.CO.C^6H^4.CO^2Na$. — Le sel de sodium est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool. Il cristallise en petites aiguilles par refroidissement de sa solution dans l'alcool ordinaire ; l'alcool absolu le dissout moins bien.

Les cristaux ne perdent pas leur transparence après avoir été séchés très longtemps sur l'acide sulfurique ou même à la température de 140°. Ils ne perdent plus rien de leur poids après avoir été desséchés pendant dix-huit heures à 110°. Portés pendant cinq heures à 140°, ils ont

perdu seulement 1,4 pour 100 de leur poids. On peut donc regarder le sel de sodium comme anhydre.

Un dosage de sodium a donné :

Matière	$0^{gr},2695$
Sulfate de sodium..........	$0^{gr},0775$

ou, en centièmes :

			Théorie.
Na..............	9,3	$C^{15}H^{11}O^3Na$........	8,8

Le sel cristallisé dans l'alcool se présente en fines aiguilles qui s'éteignent dans le sens de leur longueur.

Le sel de sodium, de même que celui de potassium, sont très peu solubles dans l'alcali libre. On peut facilement les précipiter de leur solution aqueuse en y ajoutant de la soude ou de la potasse.

Sel de baryum $(C^{15}H^{11}O^3)^2Ba + 4H^2O$. — Il a été obtenu en neutralisant l'acide avec un petit excès d'eau de baryte et en faisant passer de l'acide carbonique dans la dissolution pour précipiter l'excès de baryte. La solution saturée à chaud se prend par le refroidissement en une bouillie de petites aiguilles. Les cristaux ne perdent pas leur transparence dans l'air ou sur l'acide sulfurique.

$1^{gr},7041$ desséchés sur l'acide sulfurique ont perdu, après avoir été maintenus pendant vingt-quatre heures à 110°, $0^{gr},1762$, c'est-à-dire 10,34 pour 100 d'eau.

La formule $(C^{15}H^{11}O^3)^2Ba + 4H^2O$ exige 10,47.

Dosage de baryte :

Matière....................	$0^{gr},6595$
Carbonate de baryte........	$0^{gr},1885$

ou, en centièmes :

			Théorie.
Ba.................	19,89	$(C^{15}H^{11}O^3)^2Ba$....	19,96

Les cristaux obtenus par refroidissement de la dissolution

aqueuse se présentent en longs prismes plats s'éteignant dans le sens de leur longueur; ils paraissent être orthorhombiques et sont terminés par un biseau ou une troncature normale.

Une solution saturée à froid du sel d'ammoniaque ne donne pas de précipité lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure de baryum, même quand on a ajouté au préalable quelques cristaux du sel de baryum de l'acide paratoluylorthobenzoïque.

Les sels des métaux lourds sont, en général, peu solubles dans l'eau et ont une tendance à fondre sous l'eau chaude.

Décomposition de l'acide par la chaux ou la potasse. — On peut faire bouillir le sel de sodium pendant très longtemps avec une dissolution plus ou moins concentrée de potasse ou de soude sans que l'acide éprouve la moindre décomposition. Pendant que la dissolution se concentre par l'évaporation de l'eau, le sel de soude devient moins soluble et se précipite en belles aiguilles par le refroidissement. Si l'on continue à chauffer, le sel se sépare en une masse sèche. A 190°, il n'y a pas trace de réaction avec un grand excès de soude. Si l'on fond de la soude ou de la potasse du commerce, le sel de sodium ne se mélange pas au liquide, et il n'y a réaction que quand une grande partie de l'eau est chassée par la chaleur. En agitant bien, on obtient une masse pâteuse et la décomposition est complète vers 340°, sans formation notable d'hydrocarbures ou d'autres produits volatils, même lorsqu'on chauffe à 350° dans la vapeur d'anthraquinone. On peut effectuer l'opération, sans danger de détruire le produit, à feu nu dans un creuset d'argent; mais des essais faits dans la vapeur de soufre ont montré qu'à 448° il y a formation d'une petite quantité d'acétones. On peut sentir l'odeur caractéristique de la benzophénone.

Les sels de sodium des acides formés sont entièrement

solubles dans l'eau, avec une légère coloration jaunâtre. La liqueur paraît ne renfermer que le benzoate et le paratoluate de sodium.

On a mis les acides en liberté et on les a séparés presque complètement par dix distillations fractionnées avec la vapeur d'eau. Les premières portions renferment l'acide benzoïque en dissolution ; les dernières contiennent encore de cet acide, mais elles donnent un dépôt cristallin formé d'acide paratoluique pur fondant à 174°-176°.

On obtient aussi des produits intermédiaires fondant vers 100°, et ce point de fusion pourrait faire croire à la présence d'un acide ortho- ou métatoluique ; mais, d'une part, un mélange de parties égales d'acide benzoïque et d'acide paratoluique fond vers 105° ; d'autre part, en continuant la purification, on sépare de plus en plus le mélange en acide benzoïque fondant à 121° et en acide paratoluique fondant à 174°.

La portion qui n'avait pas été ainsi séparée a été soumise à l'oxydation, pendant cinq ou six heures, par une solution alcaline de permanganate de potassium. L'oxydation a paru être complète et l'on a obtenu beaucoup d'acide téréphtalique sublimable sans fondre, à côté de l'acide benzoïque non altéré, mais pas d'acide phtalique ou métaphtalique.

Ainsi, la réaction se passe presque quantitativement suivant l'équation

$$\begin{aligned}&CH^3.C^6H^4.CO.C^6H^4.CO^2Na + NaOH\\&= CH^3.C^6H^4.CO^2Na + C^6H^5.CO^2Na,\end{aligned}$$

et fournit un bon moyen de préparation de l'acide paratoluique. Il résulte aussi de là que l'acide obtenu par la réaction de l'anhydride phtalique sur le toluène est l'acide paratoluylorthobenzoïque.

ANHYDRIDE PHTALIQUE ET DUROL.

En faisant réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange d'anhydride phtalique et de durol et en opérant comme il a été dit plus haut, on obtient un acide *ortho-duroylbenzoïque* $C^6H(CH^3)^4.CO.C^6H^4.CO^2H$.

On le purifie par des cristallisations fractionnées de son sel de baryum. Il est d'un beau blanc. Néanmoins, des traces d'impureté y adhèrent encore et altèrent son point de fusion. Celui-ci est situé au-dessus de 260°, mais n'a pas encore pu être déterminé avec certitude. Lorsque l'acide est précipité par l'acide chlorhydrique de son sel de sodium, et qu'on l'a fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool, il fond à 255°-258°, mais mal. Les lames cristallisées, déposées dans un mélange de benzine et d'alcool, fondent à 265°-268°, mais pas non plus bien nettement.

L'acide ne fond pas sous l'eau, mais son sel de baryum et la plupart de ses autres sels fondent, quand ils sont chauffés avec une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre.

L'acide est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine, le toluène. Pour l'obtenir cristallisé, son meilleur dissolvant est l'acide acétique cristallisable.

Le *sel de potassium* est facilement soluble, dans l'eau, à froid ; il cristallise en aiguilles microscopiques.

Le *sel de sodium* est difficilement soluble dans l'alcool; mais il ne s'en sépare qu'en très petite partie en lamelles très minces.

Le *sel ammoniacal* se présente en aiguilles.

Le *sel de baryum* $(C^{18}H^{17}O^3)^2Ba + H^2O$ est très peu soluble dans l'eau. On l'obtient facilement en précipitant par le chlorure de baryum un duroylbenzoate soluble. Il cristallise dans l'eau en aiguilles fines groupées en faisceaux. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

Le *sel de calcium* $(C^{18}H^{17}O^3)^2Ca + H^2O$ est difficilement soluble dans l'eau et s'en sépare en aiguilles.

Les *sels de plomb, d'argent, de cuivre* sont insolubles dans l'eau. Le dernier est vert. Ils ne fondent pas sous l'eau.

ANHYDRIDE SUCCINIQUE.

Nous rappellerons que M. Bürcker ([1]) a obtenu l'acide benzoylpropionique par l'action de l'anhydride succinique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

$$C^6H^6 + C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O = C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

L'anhydride acétique $\begin{matrix}CH^3-CO\\CH^3-CO\end{matrix}\big\rangle O$ réagit aussi facilement sur la benzine, avec l'aide du chlorure d'aluminium.

Il se forme du méthylbenzoyle et de l'acide acétique :

$$CH^3.COOCO.CH^3 + C^6H^6 = C^6H^5-CO-CH^3 + CH^3.CO^2H.$$

Le méthylbenzoyle s'isole, après traitement, par l'eau du produit de la réaction, en distillant la partie huileuse qui nage sur l'eau et qui est formée surtout de la benzine en excès.

ÉTHYLÈNE ET CARBURES ÉTHYLÉNIQUES.

Lorsqu'on fait passer de l'éthylène sec et pur dans de la benzine additionnée de $\frac{1}{8}$ de son poids de chlorure d'aluminium, et maintenue à une température variant entre 70° et 90°, on voit, après un léger dégagement d'acide chlorhydrique, qui se produit au commencement de l'opération, l'éthylène s'absorber tout entier, surtout lorsqu'on

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVI, p. 435.

favorise sa dissolution par une légère pression. Si l'opération est bien réglée, pendant des heures, on peut ne voir se dégager qu'une quantité insensible de gaz.

Le produit de la réaction, traité par l'eau, est distillé et fournit alors, quand l'opération a été poursuivie pendant un temps suffisant de l'éthylbenzine bouillant à 135°-137°, à peu près autant de diéthylbenzine bouillant de 179°-185°, moitié moins de triéthylbenzine recueillie entre 214°-216° et une certaine quantité de produits bouillant plus haut, desquels il s'est séparé parfois une matière cristallisée, qui paraît être celle décrite par MM. Albright, Woodworth et Morgan (1).

On voit que la réaction principale consiste dans la fixation directe de l'éthylène sur la benzine, fixation qui peut se répéter plusieurs fois :

$$C^6H^6 + C^2H^4 = C^6H^5C^2H^5,$$
$$C^6H^6 + 2C^2H^4 = C^6H^4(C^2H^5)^2.$$
....

Quant au mécanisme de la réaction, il ne semble pas douteux que la petite quantité d'acide chlorhydrique qui se produit toujours lorsqu'on chauffe le chlorure d'aluminium avec la benzine n'intervienne en se fixant sur l'éthylène, et que le chlorure d'éthyle ainsi formé ne réagisse ensuite sur la benzine, grâce à la présence du chlorure d'aluminium, comme dans les réactions décrites au précédent Mémoire. Dans cette dernière réaction, l'acide chlorhydrique est remis en liberté et la même quantité peut ainsi servir, en se fixant de nouveau sur l'éthylène, à transporter sur la benzine une quantité indéfinie d'éthylène.

Le chlorure d'aluminium réagit sur l'éthylène à une douce température, et se transforme avec lui en une ma-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXXI, p. 887.

tière noire liquide; mais cette dernière, étant traitée par l'eau, se détruit avec un vif dégagement de chaleur, sans fournir d'autres produits que des matières huileuses épaisses, à odeur de térébenthine, dont il n'a pas été possible de tirer quelque composé défini. Cette réaction n'est d'ailleurs que très lente. (BALSOHN, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXXI, p. 539.)

M. Essner a obtenu de même une amylbenzine en faisant passer de l'amylène dans de la benzine mélangée de chlorure d'aluminium. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVI, p. 130.)

M. Silva, en faisant réagir le propylène chloré sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, a obtenu non pas l'allylbenzine, mais un diphénylpropane bouillant à 282°, et identique avec celui qui se forme par l'action du méthylchloracétol sur la benzine dans les mêmes conditions. Ici, il y a à la fois remplacement d'un atome de chlore par le groupe C^6H^5 et fixation d'une molécule de benzine sur le corps non saturé. (*Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXXV, p. 289.)

DEUXIÈME PARTIE.

ESSAI DE THÉORIE DE LA RÉACTION.

Comment peut-on comprendre les réactions de substitution qui ont été exposées dans le premier Mémoire, et celles d'addition qui font l'objet du deuxième ?

Nous avions d'abord supposé, pour expliquer les premières, qu'elles devaient peut-être leur formation à la tendance qu'aurait eue le chlorure d'aluminium à se combiner avec l'acide chlorhydrique produit par l'union d'un atome de chlore enlevé au chlorure avec un atome d'hydrogène enlevé à l'hydrocarbure. La réaction aurait été

comparable, dans ce cas, à celle qu'a fait connaître M. Baeyer, et dans laquelle deux molécules de benzine réagissent sur une molécule d'aldéhyde, sous l'influence des déshydratants, pour donner du diphényléthane :

$$2C^6H^6 + CH^3\text{-}CHO = CH^3\text{-}CH(C^6H^5)^2 + H^2O.$$

L'expérience nous a montré que le chlorure d'aluminium ne se combine pas à l'acide chlorhydrique. Celui-ci se dégage d'ailleurs pendant toute la durée de la réaction. On ne pouvait donc admettre cette interprétation.

Il nous a semblé qu'on arrivait à comprendre les réactions de synthèse entre un hydrocarbure et un chlorure, et à rendre compte de toutes leurs particularités, en admettant la formation en très petite quantité d'une combinaison organométallique de l'aluminium, sur laquelle viendraient réagir les chlorures, bromures ou iodures alcooliques ou acides de la série grasse, mais non les chlorures ou bromures renfermant le chlore ou le brome dans le noyau central.

En effet, s'il en était ainsi :

1° La combinaison organométallique se formerait avec élimination d'acide chlorhydrique :

$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = C^6H^5Al^2Cl^5 + HCl;$$

nous supposerons, pour plus de simplicité, qu'une seule molécule de benzine réagisse ainsi sur le chlorure d'aluminium ;

2° La combinaison organométallique étant formée, le chlorure gras réagirait sur elle avec production d'un hydrocarbure renfermant les deux résidus hydrocarbonés univalents, et en même temps régénération de chlorure d'aluminium, comme ferait un chlorure alcoolique avec le zinc-éthyle :

$$C^6H^5Al^2Cl^5 + CH^3Cl = C^6H^5CH^3 + Al^2Cl^6,$$
$$(C^2H^5)^2Zn + 2CH^3Cl = 2C^2H^5CH^3 + ZnCl^2.$$

Après ces deux phases de la réaction, on se retrouve en présence de la quantité originelle de chlorure d'aluminium ; il s'est formé un hydrocarbure complexe et il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique. Si le mélange renferme encore de la benzine et une certaine proportion de chlorure alcoolique, la réaction pourra continuer ; à la fin le chlorure d'aluminium se retrouvera intact. C'est ce que nous avons pu vérifier. Certaines réactions, celles dans lesquelles le chlorure alcoolique est le chlorure de benzyle, par exemple, se font avec une facilité telle qu'une trace de chlorure d'aluminium suffit pour les provoquer et les entretenir. Il n'en est pas toujours de même, et, sans que l'on puisse encore en donner la raison, il faut employer souvent une proportion plus notable de chlorure d'aluminium.

Nous avons recueilli, dans bien des expériences, l'acide chlorhydrique dégagé ; c'est même la meilleure manière de suivre la marche de la réaction, et nous avons toujours trouvé que le poids en correspondait sensiblement à celui du chlore contenu dans le chlorure alcoolique.

Il faut remarquer que la synthèse ne se produit qu'entre un hydrocarbure aromatique et un chlorure de la série grasse, ou un chlorure de la série aromatique renfermant le chlore dans une chaîne latérale. On ne peut faire réagir, par exemple, le chlorure de phényle ni sur la benzine, ni sur un hydrocarbure gras, pas plus qu'un hydrocarbure gras sur un chlorure de la même série ; divers essais ont été faits dans ce sens, qui n'ont donné aucun résultat ; avec les composés très simples, il n'y a eu aucune réaction ; avec les chlorures ou hydrocarbures gras complexes, on a observé une décomposition très énergique provoquée par le chlorure d'aluminium ; mais celle-ci se produit aussi bien avec le chlorure ou l'hydrocarbure quand ils sont mis seuls en présence du réactif aluminique.

Nous avons fait plusieurs tentatives pour parvenir à isoler ce composé organométallique hypothétique; nous n'y avons pas réussi.

Ayant chauffé le chlorure d'aluminium avec la benzine, nous avons constaté que le dégagement d'acide chlorhydrique qui se produit est très faible ; il ne se forme donc qu'une proportion très faible aussi du composé organométallique et l'on ne parvient à séparer celui-ci ni par distillation, ni par dissolution. On comprend, d'ailleurs, que la réaction puisse être limitée par son inverse, puisque l'acide chlorhydrique peut fort bien réagir sur le composé organométallique, dès qu'il s'en est produit une certaine quantité pour régénérer le carbure primitif et le chlorure d'aluminium :

$$C^6H^5Al^2Cl^5 + HCl = C^6H^6 + Al^2Cl^6.$$

Pour arriver à l'isoler, il faudrait l'engager dans une combinaison sur laquelle l'acide chlorhydrique ne pût plus réagir, et c'est quelque chose d'analogue que l'on fait quand on met un chlorure de la série grasse en contact avec le composé organométallique, en supposant qu'il existe ; il réagit sur lui en donnant un corps inattaquable à l'acide chlorhydrique et en régénérant du chlorure d'aluminium, ce qui permet à une nouvelle portion du composé de se former et de réagir à son tour.

ALUMINIUM-PHÉNYLE.

Si nous ne sommes pas parvenus à isoler la combinaison organométallique, qui semble se produire au contact du chlorure d'aluminium et des hydrocarbures aromatiques, nous avons réussi à obtenir par un autre procédé l'*aluminium-phényle,* et nous avons pu, par son moyen, réaliser les réactions dans lesquelles un groupe phényle vient se substituer à un atome de chlore dans un chlorure de la série grasse.

En chauffant ensemble, à 125°-130°, du mercure phényle et de l'aluminium en feuilles, soit seuls, soit avec addition d'un dissolvant tel que la benzine ou le xylène, nous avons pu transformer intégralement le mercure phényle en aluminium-phényle, lorsque nous nous sommes placés dans des conditions convenables. Le mercure est mis en liberté et l'aluminium-phényle cristallise par le refroidissement ou reste dissous, suivant la quantité de dissolvant employé ([1]).

On peut distiller les solutions ainsi obtenues dans un courant d'hydrogène sec et isoler ainsi de l'aluminium-phényle sec et cristallisé. C'est alors une masse cristalline qui fond vers 230° et cristallise par le refroidissement, qui attire avec une extrême avidité l'humidité, mais n'absorbe qu'avec lenteur l'oxygène de l'air sec.

En faisant réagir sur ce corps le chlorure de benzyle, nous l'avons transformé en diphénylméthane.

On pouvait s'attendre à ce résultat, connaissant les propriétés des combinaisons organométalliques.

Nous avons, de plus, constaté que l'aluminium-phényle en solution dans la benzine ne réagit pas sur le chlorure de phényle quand on le chauffe avec lui en tube scellé à la température du bain-marie. Ce fait, en admettant notre hypothèse, explique pourquoi les chlorures, dans lesquels le chlore est engagé dans le noyau aromatique, ne réagissent pas sur les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium, contrairement à ce qui arrive quand le même élément est contenu dans une chaîne latérale.

Ce sont là des faits qui donnent beaucoup de poids à la théorie que nous venons d'indiquer; mais, avant même de les connaître, on pouvait raisonner par analogie avec cer-

---

([1]) Nous décrirons ailleurs, avec détail, le mode de préparation et les propriétés de ce composé.

taines combinaisons organo-métalliques connues : s'il se forme ainsi en petite quantité un composé organométallique, il doit se comporter dans d'autres réactions encore comme le font ces derniers, le zinc-éthyle par exemple, dont les propriétés sont assez semblables à celles de l'aluminium-éthyle.

C'est en effet ce qui a lieu, et les réactions d'addition que nous avons décrites dans ce deuxième Mémoire ont été trouvées comme une conséquence de l'hypothèse qui nous avait servi à interpréter celles du premier Mémoire.

Nous avons trouvé de la sorte que l'on peut fixer l'oxygène, le soufre, les anhydrides d'acides minéraux ou organiques sur la benzine. Il y a un parallélisme complet entre les réactions obtenues, d'une part, avec un mélange de chlorure d'aluminium et d'un hydrocarbure aromatique, et, de l'autre, avec le zinc-éthyle, par exemple. On va le voir par la comparaison qui suit :

1. Le zinc-éthyle étendu d'éther absorbe l'oxygène sec avec une grande avidité et fournit un éthylate de zinc

$$Zn(C^2H^5)^2 + 2O = Zn(OC^2H^5)^2,$$

que l'eau décompose en donnant de l'hydrate de zinc et de l'alcool.

Nous avons montré plus haut que l'oxygène ou plus simplement l'air sec, passant dans un mélange de benzine et de chlorure d'aluminium, donne une combinaison oxygénée que l'action de l'eau transforme en phénol.

On peut, par analogie, exprimer cette réaction par les équations

$$C^6H^5Al^2Cl^5 + O = C^6H^5OAl^2Cl^5,$$
$$C^6H^5OAl^2Cl^5 + H^2O = C^6H^5OH + Al^2Cl^5(OH).$$

2. Le soufre réagit sur le zinc-éthyle en donnant du mercaptide de zinc

$$(C^2H^5)^2Zn + S^2 = (C^2H^5S)^2Zn.$$

Le soufre réagit de même sur le mélange de chlorure d'aluminium et de benzine en donnant, après décomposition du mélange par l'eau, du sulfhydrate de phényle, en même temps que d'autres produits qui peuvent être considérés comme des dérivés de celui-ci : le sulfure de phényle et le disulfure de diphénylène.

La réaction s'est sans doute passée suivant les équations

$$C^6H^5Al^2Cl^5 + S = C^6H^5SAl^2Cl^5,$$
$$C^6H^5SAl^2Cl^5 + H^2O = C^6H^5SH + Al^2Cl^5(OH).$$

Le phénylmercaptide aluminique qui s'est formé doit, en effet, être décomposé par l'action de l'eau, comme le sulfure d'aluminium lui-même.

3. M. Wanklyn a montré que, en faisant réagir l'anhydride carbonique sur le sodium-éthyle, il y a fixation d'une molécule d'anhydride sur une molécule du composé organométallique et production de propionate de sodium :

$$C^2H^5Na + CO^2 = C^2H^5.CO^2Na.$$

En faisant passer l'anhydride carbonique sec dans la benzine additionnée de chlorure d'aluminium et maintenue à une douce température, traitant ensuite par l'eau et par un acide, nous avons obtenu de même de l'acide benzoïque :

$$C^6H^5Al^2Cl^5 + CO^2 = C^6H^5.CO^2.Al^2Cl^5,$$
$$C^6H^5.CO^2Al^2Cl^5 + HCl = C^6H^5.CO^2H + Al^2Cl^6.$$

4. L'anhydride sulfureux réagit sur le zinc-éthyle, d'après M. Hobson, en donnant l'acide méthyldithionique

$$(CH^3)^2Zn + 2SO^2 = (CH^3SO^2)^2Zn.$$

Avec la benzine et le chlorure d'aluminium, l'anhydride sulfureux fournit l'hydrure de sulfophényle :

$$C^6H^5Al^2Cl^5 + SO^2 = C^6H^5SO^2Al^2Cl^5,$$
$$C^6H^5SO^2Al^2Cl^5 + HCl = C^6H^5SO^2H + Al^2Cl^6.$$

5. Enfin, M. Gustavson a fait voir que les hydrocarbures aromatiques se broment et se chlorent avec une extrême facilité, et cela jusqu'à remplacement complet des atomes d'hydrogène rattachés directement au noyau benzénique qu'ils renferment, lorsqu'on les met en contact avec le brome ou le chlore en présence du bromure ou du chlorure d'aluminium. Cette réaction s'interprète aussi de la façon la plus naturelle en admettant la formation d'un composé organométallique. L'action du chlore et du brome sur celui-ci doit être de donner du chlorure et du bromure d'aluminium et un hydrocarbure aromatique chloré ou bromé, comme le stannéthyle par exemple, en présence de l'iode en excès, donne de l'iodure d'étain et de l'iodure d'éthyle.

On pourrait opposer à cette manière de voir le fait que l'iode, en ce cas, devrait réagir comme le chlore ou le brome sur les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium. Nous avons reconnu qu'il n'en est rien, et qu'en chauffant, par exemple, un mélange de benzine, de chlorure d'aluminium et d'iode, on n'obtient pas de benzine iodée. Mais cela s'explique naturellement, comme l'impossibilité d'obtenir avec l'iode des produits de substitution directs. En effet, il se produirait dans la réaction de l'acide iodhydrique, qui retransformerait la benzine iodée en benzine.

Nous avons d'ailleurs retrouvé dans l'aluminium-phényle les propriétés que nous supposions être celles du dérivé organométallique hypothétique. En effet, outre la réaction, signalée plus haut, du chlorure de benzyle sur l'aluminium-phényle, nous avons réalisé encore les suivantes, dont on ne saurait méconnaître l'analogie avec celles qui se passent avec un hydrocarbure aromatique mis en présence du chlorure d'aluminium.

En faisant passer, pendant un certain temps, de l'oxygène sec dans la solution benzénique et traitant ensuite par

l'eau additionnée de potasse, décantant, filtrant sur un filtre mouillé, puis acidulant avec l'acide chlorhydrique, agitant le liquide acide avec de l'éther, décantant celui-ci et l'évaporant, nous avons obtenu une petite quantité de phénol, reconnaissable à son odeur et à ses diverses réactions, entre autres à celle qu'il donne avec l'eau de brome.

Nous avons encore pris une dissolution d'aluminium-phényle dans le xylène et nous l'avons chauffée avec addition de soufre en poudre. Nous avons remarqué un dégagement notable d'hydrogène sulfuré. Après traitement par l'eau et distillation du dissolvant, il nous est resté une certaine quantité d'une huile à odeur caractéristique bouillant vers 270°, se dissolvant dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge et laissant déposer des cristaux qu'il était facile de reconnaître pour du disulfure de diphénylène. Nous avions donc obtenu, en même temps que ce dernier produit, du sulfure de phényle et peut-être une petite quantité de sulfhydrate de phényle. La proportion de ce dernier était trop faible pour nous permettre d'affirmer sa présence. Il n'en est pas moins vrai que le soufre s'est comporté avec l'aluminium-phényle comme avec le mélange de chlorure d'aluminium et de benzine.

Il en a été de même, comme on vient de voir, pour l'oxygène et pour les chlorures de la série grasse, et, si nous ne pouvons encore affirmer davantage, nous pouvons dire au moins que l'aluminium-phényle donne des réactions qui sont entièrement analogues à celles décrites dans ce Mémoire et dans le précédent, et se refuse, d'autre part, à se prêter à celles que l'on ne peut réaliser avec le mélange d'un hydrocarbure aromatique et du chlorure d'aluminium.

Nous pensons avoir le droit de considérer l'hypothèse de la formation temporaire d'un composé organométallique en petite quantité lorsque le chlorure d'aluminium se

trouve en présence d'un hydrocarbure aromatique, comme sérieusement appuyée sur les faits et les analogies que nous venons d'exposer.

Nous ne voyons d'ailleurs aucune autre explication admissible des réactions qui se produisent.

M. Gustavson, auquel on doit d'avoir, le premier, employé l'iodure d'aluminium pour transformer un chlorure organique en iodure, et qui a depuis montré l'usage avantageux que l'on peut faire du bromure d'aluminium pour remplacer complètement l'hydrogène par le brome dans le noyau aromatique, en a proposé une autre que nous avons le regret de ne pouvoir accepter. Il a été frappé, comme nous l'avions été dès nos premières expériences, de la formation, lorsqu'on met en contact un hydrocarbure aromatique avec le bromure ou le chlorure d'aluminium et avec un chlorure alcoolique, d'un liquide brun qui se sépare de l'excès d'hydrocarbure et qui est évidemment le siège de la réaction la plus active.

M. Gustavson attribue à ce liquide une composition définie et en fait une combinaison de benzine, si c'est là l'hydrocarbure sur lequel on opère, et de bromure ou de chlorure d'aluminium, qu'il formule $AlBr^3(C^6H^6)^3$ et $AlCl^3(C^6H^6)^3$, que nous écririons plus volontiers $Al^2Br^6(C^6H^6)^6$ et $Al^2Cl^6(C^6H^6)^6$. Ce serait, d'après lui, la formation de cette combinaison moléculaire qui favoriserait la réaction subséquente du chlorure, du bromure ou de l'iodure alcoolique sur la benzine avec production d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique.

Nous admettons volontiers qu'il puisse exister des combinaisons moléculaires du chlorure et du bromure d'aluminium avec les hydrocarbures aromatiques, quoique, même en suivant soigneusement les indications de M. Gustavson, nous ne soyons pas parvenus à isoler de telles combinaisons dans un état même approché de pureté.

D'ailleurs, les conditions indiquées par le savant chi-

miste sont en elles-mêmes assez singulières et nous porteraient à croire qu'il y a autre chose dans ces produits qu'une simple combinaison du chlorure ou du bromure d'aluminium avec les hydrocarbures aromatiques.

Lorsqu'on mélange du chlorure ou du bromure d'aluminium purs avec de la benzine ou du toluène bien secs, on n'observe pas la formation du liquide en question ou l'on ne voit s'en produire qu'une très petite quantité, même en chauffant. C'est ce que nous avons constaté à plusieurs reprises. Nous avons même observé qu'en chauffant en vase clos on dissout simplement une partie du chlorure d'aluminium dans la benzine ou dans le toluène et que, par le refroidissement, il se produit sur les parois du vase un dépôt cristallisé de l'excès de chlorure dissous.

M. Gustavson indique qu'il faut faire passer de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique dans le mélange pour précipiter la combinaison liquide.

En faisant passer l'acide chlorhydrique, nous avons tantôt réussi à obtenir le liquide brun, tantôt nous avons échoué. Une condition qui nous a semblé jouer un rôle plus important, et que M. Gustavson a d'ailleurs indiquée lui-même comme favorisant sa séparation, c'est la présence d'une petite quantité d'humidité. Lorsque nous en avons fait pénétrer dans les tubes, nous avons toujours obtenu le liquide aluminique.

Ce dernier est loin d'avoir une composition constante. Nous l'avons analysé à plusieurs reprises et, si les nombres trouvés ne sont pas fort éloignés de ceux qu'exigent les formules de M. Gustavson, ils le sont pourtant assez pour inspirer des doutes sur son existence comme composé bien défini. Lorsque nous avons fait l'analyse complète, c'est-à-dire dosé, à côté de l'aluminium et du chlore, le carbone et l'hydrogène, nous avons trouvé une certaine perte qui ne peut être attribuée qu'à l'oxygène et qui nous porte à

admettre dans le liquide brun l'existence, au moins dans certains cas, d'une chlorhydrine aluminique comme celles que l'on obtient en laissant du chlorure d'aluminium exposé à l'humidité pendant un certain temps et en le dissolvant ensuite. Dans ce cas, le rapport du chlore à l'aluminium doit être diminué, ce qui arrive en réalité pour quelques analyses; pour la plupart, néanmoins, cette diminution est masquée par la présence d'acide chlorhydrique introduit en suivant le procédé de M. Gustavson.

Nous avons trouvé, en analysant :

1° Un liquide brun obtenu avec le toluène et le chlorure d'aluminium, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique, puis en lavant à cinq reprises différentes avec du toluène et décantant :

a.	Matière	gr 0,2876
	Acide carbonique	0,5825
	Eau	0,1655
b.	Matière	0,5201
	Chlorure d'argent	0,5176

2° On met dans un tube sec du chlorure d'aluminium sublimé fraîchement avec du toluène séché sur le sodium. Il ne se forme qu'une très petite quantité de liquide qui reste adhérente aux parois. Celui-ci se sépare un peu mieux lorsqu'on chauffe. On ouvre le tube et l'on y fait passer de l'acide chlorhydrique. Le toluène surnageant se décolore un peu, mais la quantité de liquide n'augmente que d'une proportion très faible.

L'analyse de ce dernier a donné :

Matière employée	gr 0,5531
Chlorure d'argent	0,6179
Alumine	0,0673

3° On a ajouté dans le même tube une très petite quantité d'eau. Immédiatement, le liquide brun a augmenté très notablement.

Celui-ci a donné à l'analyse :

		gr
a.	Matière	0,4702
	Acide carbonique	0,9456
	Eau	0,2413
b.	Matière	0,4772
	Chlorure d'argent	0,5763
	Alumine	0,0414

ou, en centièmes,

	1 *a.*	1 *b.*	2.	3 *a.*	3 *b.*	Théorie $Al^2Cl^6(C^7H^8)^6$.
C	55,2	»	»	54,8	»	61,53
H	6,4	»	»	5,7	»	5,86
Cl	»	24,6	27,6	»	29,8	26,02
Al	»	»	6,4	»	4,6	6,59

4° Un liquide obtenu avec la benzine et le chlorure d'aluminium purifié par sublimation sur de l'aluminium, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique :

	gr
Matière	0,3056
Chlorure d'argent	0,2964
Alumine	0,0252

5° Le même liquide, après ouverture du tube qu'on a introduit dans un tube plus large; celui-ci a été ensuite scellé et porté pendant quelque temps à 100°. Il a dû s'introduire un peu d'humidité pendant cette manipulation.

		gr
a.	Matière	0,4213
	Acide carbonique	0,9818
	Eau	0,2093
b.	Matière	0,6387
	Chlorure d'argent	0,5263
	Alumine	0,0686

ou, en centièmes,

	4.	5(*a*).	5(*b*).	Théorie $Al^2Cl^4(OH)^2(C^6H^6)^6$.	Théorie $Al^2Cl^6(C^6H^6)^6$.
C.....	»	63,5	»	62,8	58,8
H.....	»	5,5	»	5,4	4,8
Cl.....	23,99	»	20,3	20,8	28,9
Al.....	4,36	»	5,6	7,7	7,3
O.....	»	»	»	4,58	»

Pour montrer l'influence de la composition du chlorure d'aluminium sur la formation du liquide brun, nous avons pris du chlorure préparé depuis longtemps et contenu dans un flacon qui avait été débouché un grand nombre de fois. Nous l'avons réduit en poudre fine. Une partie de cette poudre a été analysée et l'autre introduite, avec de la benzine bien sèche, dans un tube qui a été scellé ensuite et chauffé pendant quelque temps au bain-marie. Il s'y est produit immédiatement une quantité notable du liquide brun, et la quantité en est devenue si abondante, pendant la digestion à chaud, que toute la benzine a été employée à sa formation; il n'est plus resté au fond du tube que très peu de chlorure d'aluminium solide.

L'analyse du chlorure d'aluminium a donné :

	gr
Matière........................	1,1044
Chlorure d'argent..............	3,3714
Alumine........................	0,4198

ou, en centièmes,

		Théorie (Al^2Cl^6).	Théorie Al^2Cl^5OH.
Cl	75,51	79,77	71,42
Al.............	20,12	20,22	21,73
Perte..........	4,37	»	(OH) 6,83

L'analyse du liquide a donné :

		gr
a.	Matière	0,4044
	Chlorure d'argent............	0,3759
	Alumine......................	0,0490

b.	Matière	0,1700
	Acide carbonique	0,3903
	Eau	0,0879

ou, en centièmes,

	a.	*b.*
Al	6,11	»
Cl	22,97	»
C	»	62,58
H	»	5,74

Il résulte de là, comme des analyses précédentes, que le liquide aluminique a une composition variable et renferme une certaine quantité d'oxygène qui nous paraît jouer un rôle prépondérant dans sa formation, sans que nous voulions nier, toutefois, la possibilité qu'il existe des mélanges non oxygénés. Nous pensons seulement que la démonstration de l'existence de combinaisons moléculaires des hydrocarbures aromatiques avec la benzine n'a pas été donnée d'une manière suffisante.

Ce qui nous semble encore parler hautement contre la production de la simple combinaison moléculaire admise par M. Gustavson, c'est que, dans toutes les expériences que nous avons faites avec le chlorure d'aluminium et la benzine ou le toluène, une partie très notable du chlorure est restée indissoute en présence d'un excès de l'hydrocarbure, sans former avec lui la combinaison. Ce serait là une manière de se comporter bien singulière, s'il ne fallait autre chose que le carbure et le chlorure d'aluminium pour donner la combinaison qui, pourtant, d'après les déterminations de M. Gustavson, se produirait avec un notable dégagement de chaleur (¹). La chaleur même et la dissolution du chlorure d'aluminium dans l'hydrocarbure ne suffisent pas pour produire le liquide brun, ainsi que

(¹) *Journal de la Société russe de Physique et de Chimie*, t. I; 1885.

nous l'avons dit plus haut, puisque le chlorure d'aluminium dissous se précipite, à l'état cristallisé, par le refroidissement.

Nous sommes, en conséquence, portés à voir dans ce produit un mélange complexe, renfermant, peut-être à côté du composé organométallique dont nous admettons l'existence, et mêlé avec un excès de l'hydrocarbure et parfois d'acide chlorhydrique, une combinaison moléculaire de l'hydrocarbure avec le chlorure d'aluminium, ou plus probablement avec ce chlorure transformé en chlorhydrine par l'action d'une petite quantité d'eau. Mais ce que nous ne pouvons admettre, c'est que cette combinaison moléculaire fournisse une explication suffisante du rôle joué par le chlorure d'aluminium dans les réactions que nous avons découvertes. On ne voit en aucune façon comment la production, faite avec dégagement de chaleur, de ce composé double pourrait faciliter la réaction, sur l'hydrocarbure qui y est contenu, d'un chlorure comme le chlorure de méthyle. On voit encore moins comment il pourrait favoriser la fixation de l'oxygène, du soufre et des radicaux d'acides.

Nous nous en tiendrons donc à l'hypothèse que nous avons formulée plus haut, et cela d'autant plus qu'elle nous semble rendre compte aussi d'un autre ordre de réactions que provoque le chlorure d'aluminium en agissant sur les hydrocarbures complexes et sur certains chlorures, bromures ou iodures.

L'exposé des faits observés et des expériences poursuivies dans ce sens fera l'objet d'un prochain Mémoire.

SUR QUELQUES CONDITIONS GÉNÉRALES DE LA FIXATION DE L'AZOTE PAR LA TERRE VÉGÉTALE;

Par M. BERTHELOT.

J'ai publié, dans le numéro de janvier du présent Recueil, le détail des longues séries d'expériences, poursuivies depuis l'année 1884, et qui démontrent que certaines terres argileuses et certains sables ont la propriété de fixer l'azote atmosphérique et de s'enrichir d'une façon lente et progressive en matières organiques azotées, appartenant à des êtres vivants, ou dérivées de ces êtres. Depuis l'exécution de ces séries d'essais, je n'ai cessé de poursuivre l'étude de ce phénomène intéressant et d'en préciser les conditions et les limites. Je vais résumer mes études à cet égard, en y comprenant à la fois celles qui sont publiées dans le Mémoire précité et un certain nombre de recherches inédites. La question est de première importance pour la connaissance de la vie des plantes et de la fertilité du sol.

L'ensemble des résultats observés tend à faire regarder la terre, non comme une matière minérale, inerte, stable et invariable dans sa composition, tant que les végétaux proprement dits ne s'y développent pas; mais comme une matière remplie d'êtres vivants, et dont la composition chimique et spécialement la richesse en azote varient et oscillent, suivant les conditions qui président à la vitalité propre de ces êtres. Il y a là un changement radical de point de vue, qui distingue les travaux de notre temps d'avec les travaux d'autrefois.

Au temps des recherches de Liebig et Boussingault, je veux dire il y a trente ans et plus, la terre végétale, en effet, était envisagée comme un support purement chi-

mique, passif, inerte, simple association de matériaux privés de vie, parmi lesquels les plantes puisaient les éléments chimiques nécessaires à leur nutrition. On croyait pouvoir lui substituer sans inconvénient, parfois presque sans s'en apercevoir, des mélanges supposés équivalents, diversement manipulés, souvent même chauffés ou calcinés, en vue de simplifier les expériences.

Aujourd'hui, au contraire, d'après les idées que nous cherchons à faire prévaloir, la terre végétale est regardée comme un support actif, comme une chose vivante; c'est-à-dire que l'on explique ses propriétés par l'existence des microorganismes dont elle est remplie, et dont l'action propre est liée à celle de la vie végétale et concourt au développement des plantes. Aux conditions d'ordre purement minéral, en quelque sorte, que l'on se bornait à envisager autrefois, il convient d'ajouter maintenant les conditions physiologiques, délicates et complexes, qui président à la vie propre de ces organismes microscopiques.

De là cette nécessité, si fréquente dans les Sciences naturelles, de reprendre les anciennes expériences, qui ont cessé d'être concluantes, et d'en exécuter de nouvelles, mises en conformité avec les faits et les idées modernes.

Je vais donc essayer d'établir un certain nombre des conditions physiologiques — et non les seules peut-être — qui président à la fixation de l'azote. Ces conditions sont, d'ailleurs, des résultats immédiats d'expériences, indépendants de toute hypothèse sur la cause, quelle qu'elle soit, qui détermine la fixation de l'azote.

---

1. *État naturel du sol.* — L'aptitude à fixer l'azote appartient à certains sols et sables argileux, pauvres en azote, riches en potasse. On les reconnaît tout d'abord à cette propriété en vertu de laquelle ces sables argileux, extraits de la terre

et répandus à sa surface, se couvrent rapidement de végétation, par semis naturels ou artificiels, sans le concours d'aucun engrais ([1]), et en même temps que le sol s'enrichit peu à peu en azote. Un sol calcaire ou siliceux quelconque, peu favorable à la végétation, ne remplirait pas ces conditions.

En effet, le mot *terre* est un mot vague et désigne des matières trop diverses pour que l'on puisse conclure de l'une à l'autre, sans autre renseignement. Or je ne sais jusqu'à quel point on pourrait qualifier de *terres végétales* ces mélanges hétérogènes mis quelquefois en œuvre, mélanges renfermant la moitié ou davantage de leur poids de sables grossiers, siliceux et calcaires, matériaux incohérents et non ameublis, peu propres au développement des êtres vivants : j'ai soigneusement écarté de tels mélanges de mes propres études.

J'ai également écarté les mélanges artificiels, fabriqués en associant un sable calciné ou une matière stérile quelconque avec un terreau riche en azote, ou avec un engrais organique ou minéral quelconque. Sans contester que de tels mélanges, s'ils sont convenablement composés, ne puissent servir de supports à certaines végétations, et sans examiner s'ils peuvent devenir aptes à fixer l'azote, dans des conditions telles que les êtres vivants spécifiques de cette fixation viendraient à s'y trouver ensemencés, cependant il m'a paru préférable, comme rigueur de méthode, d'opérer seulement sur des sols convenablement préparés par les actions naturelles.

Est-il besoin de rappeler encore qu'il s'agit de végétation spontanée, et non de culture intensive, où l'on enlève à mesure les récoltes ?

2. *Composition chimique du sol.* — Pour préciser, au point de vue chimique, les sols et terres homogènes, sur les-

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIII, p. 19.

quels j'ai observé cette fixation d'azote, contenaient, au début, par kilogramme, de 0^{gr}, 10 à 1^{gr}, 30 d'azote. Dans les plus riches, la fixation de cet élément a cessé d'être observée au delà de 1^{gr}, 30 à 1^{gr}, 70. Ces données sont importantes : non que je prétende que ces limites ne puissent être dépassées, soit avec des sols différents, soit en opérant dans des conditions nouvelles, mais elles représentent des données de fait, répondant aux observations que j'ai exécutées jusqu'à présent.

Entrons dans des détails plus circonstanciés.

I. Sables argileux jaunes, tirés d'une fouille récente, triés et tamisés pour séparer les pierres et les débris organiques, et exposés à l'air pendant quelques jours.

Ils contenaient à l'origine :

Premier échantillon. — Pour 1^{kg} de terre sèche (à 110°) :

Azote organique....	0^{gr},0705		
Azote des nitrates..	0,0004		
Carbone organique..	0,819	Composés insolubles à froid dans les acides étendus..	0^{gr},638
		Composés solubles à froid dans les acides étendus..	0,181
Carbone des carbonates............	0,006		
Potasse............	4,48		
Eau................	17,3		

L'azote dans ce sable s'est élevé, en deux ans, aux valeurs suivantes :

0^{gr},098 (prairie),
0^{gr}, 129 (flacon clos),
0^{gr}, 118 (chambre),

suivant les conditions.

Second échantillon. — Pour 1kg de terre sèche :

	gr		gr
Azote organique....	0,1101		
Azote des nitrates...	0,0018		
Carbone organique..	1,784	Composés insolubles à froid dans les acides étendus..	1,244
		Composés solubles à froid dans les acides étendus..	0,540
Carbone des carbonates............	0,103		
Potasse............	7,02		
Eau................	49,2		

L'azote dans ce sable s'est élevé, en deux ans, aux valeurs suivantes :

0gr,129 (prairie),
0gr,140 (sommet d'une tour),
0gr,150 (flacon clos),
0gr,164 (chambre),

suivant les conditions.

II. Kaolins bruts, tels qu'ils sortent de la carrière, sans avoir subi le phénomène de la pourriture en fosses. Ils contenaient à l'origine :

Premier échantillon. — Pour 1kg de terre sèche :

	gr		gr
Azote organique...	0,0170		
Azote des nitrates..	0,0044		
Carbone organique.	0,916	Composés insolubles à froid dans les acides étendus..	0,233
		Composés solubles à froid dans les acides étendus..	0,683
Carbone des carbonates...........	0,036		
Potasse...........	47		
Eau..............	325	réduite à 46gr par dessiccation à l'air.	

L'azote ne s'est pas fixé la première année, sans doute

à cause de l'excès d'eau. Il s'est élevé, après deux ans, aux valeurs suivantes :

0gr,035 (prairie),
0gr,056 (sommet d'une tour),
0gr,049 (flacon clos),
0gr,041 (chambre),

suivant les conditions.

Second échantillon. — Pour 1kg de terre sèche :

	gr		gr
Azote organique....	0,0630		
Azote des nitrates...	0,0030		
Carbone organique..	0,563	Composés insolubles à froid dans les acides étendus..	0,361
		Composés solubles à froid dans les acides étendus..	0,202
Carbone des carbonates............	0,019		
Potasse............	60		
Eau, en excès au début. Après un an..	49		

L'azote s'est élevé, en deux ans, aux valeurs suivantes :

0gr,114 (prairie),
0gr,150 (sommet d'une tour),
0gr,124 (flacon clos),

suivant les conditions.

III. Terres végétales proprement dites :

Échantillons divers mis en expérience.
Pour 1kg de terre sèche, au début :

Azote organique......	1,092 à 1,074	gr gr
Azote nitrique.......	0,076 à 0,00 (épuisé par lavages)	
Carbone organique (1).	23,0	
Soufre total..........	1,42	
Phosphore total......	0,641	

(1) Dosé à la fin sur un échantillon qui contenait 1gr,71 d'azote.

Potasse..............	8,92
Chaux................	33,2 (dans un échantill.).
Eau..................	100 à 133 (suivant les échantill.).

L'azote dans ces échantillons s'est élevé, en un an, à $1^{gr},18$, $1^{gr},23$, $1^{gr},24$, avec le concours de la végétation; $1^{gr},34$ et $1^{gr},71$, sans végétation, suivant les conditions.

Cette composition s'applique, bien entendu, à des sols homogènes. Si l'on faisait des mélanges artificiels de terreaux, plus riches en azote, avec des sols pauvres, des calcaires, ou avec des sables calcinés, ces mélanges ne seraient pas nécessairement comparables aux terres naturelles que j'ai étudiées.

Celles-ci ne seraient pas non plus assimilables des terres exposées à l'air depuis longtemps, ou mélangées d'engrais, ou bien encore épuisées, soit par la nitrification, soit par une végétation intensive.

3. *État sous lequel l'azote est fixé.* — La fixation de l'azote sur un sol argileux, récemment tiré des profondeurs, a lieu sous la forme de composés organiques complexes, qui paraissent appartenir aux tissus de certains microbes contenus dans le sol, et non sous la forme d'ammoniaque ou d'acide azotique. C'est ce qui résulte de l'étude de la composition chimique du sol et des composés carbonés qu'il renferme (ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 74). En effet, l'azote, je le répète, ne s'y trouve pas sous forme de nitrates ou de sels ammoniacaux, mais à l'état de composés amidés insolubles, lentement décomposables par les acides et par les alcalis (ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 368), et comparables aux corps albuminoïdes et à leurs dérivés. En rapportant l'azote à la composition des albuminoïdes, on trouve que, dans nos sables argileux, ces derniers principes renfermeraient le tiers ou la moitié du carbone total des composés insolubles : ce qui fournit une première notion sur la nature des êtres vivants qu'ils

contribuent à former, êtres voisins par leur composition des semences et des jeunes tissus végétaux.

Peut-être n'est-il pas superflu d'observer que la fixation de l'azote sur les composés organiques soumis à l'influence de l'effluve électrique ([1]) donne pareillement lieu à des combinaisons complexes, comparables à celles que forment les êtres vivants. Il y a là une certaine analogie entre l'action chimique des êtres vivants et celle de l'effluve, l'une et l'autre agissant à basse température et avec formation de combinaisons condensées.

Quoi qu'il en soit, on peut donner une autre preuve, moins directe à la vérité, de la constitution des êtres sur lesquels se fixe l'azote, d'après les conditions de stérilisation. En effet, la fixation cesse d'avoir lieu lorsque la terre a été portée à 100°, pendant quelque temps (ce Recueil, t. XIII, p. 63 et suiv.). L'aptitude à fixer l'azote demeure ainsi anéantie, au moins pour un intervalle de temps considérable. Elle est également suspendue, sinon détruite, dès la température de 40° à 45° et dans des conditions diverses que je vais énumérer.

En fait, j'ai reconnu que les conditions qui favorisent l'absorption de l'azote sont celles qui permettent la circulation des gaz atmosphériques dans l'épaisseur du sol, telles que :

Porosité de la terre;

Présence d'une dose d'eau limitée, spécialement comprise entre 2 ou 3 centièmes et 15 centièmes (cette dernière condition est applicable à la terre nue, non à la terre couverte de végétation);

Présence de l'oxygène, en même temps que de l'azote;

Température supérieure à 10°, mais moindre que 40° ou 45°.

L'oxydation ne doit pas être trop activée et poussée jusqu'à nitrification.

([1]) Ce Recueil, 5e série, t. X, p. 51; t. XII, p. 453.

Ajoutons enfin que la fixation de l'azote sur une masse de terre déterminée, dans laquelle ne se développe aucune végétation proprement dite, ne se poursuit pas indéfiniment; l'aptitude à la provoquer de la part des êtres ou des matières contenus dans la terre paraissant s'épuiser au delà d'un certain terme.

Examinons plus en détail ces diverses conditions et circonstances qui président à la fixation de l'azote.

4. La *porosité de la terre*, poussée jusqu'à un degré très marqué, est indispensable pour la fixation de l'azote. Celle-ci n'a eu lieu, et j'insiste, que sur une terre ameublie, non cohérente, perméable, où l'air pouvait circuler. J'ai publié déjà diverses expériences sur ce point (ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 28-30, etc.), et je vais en donner de nouvelles. Cela se comprend d'ailleurs : dans un sol compact, les gaz et par conséquent l'azote ne circulent pas et n'arrivent pas au contact des agents fixateurs. Or l'observation prouve qu'une terre argileuse, même riche en matières organiques, si elle contient une dose d'eau notable, sans en être cependant absolument gorgée, et si elle est abandonnée dans un pot sous une certaine épaisseur et exposée d'ailleurs à la pluie, ou même simplement à la rosée et à l'action de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, qui en empêche la dessiccation; cette terre, dis-je, se change peu à peu en une masse cohérente, sous l'influence de l'eau qu'elle contient ou reçoit, et de diverses autres causes, auxquelles la vie des microbes d'espèces multiples que le sol renferme n'est sans doute pas étrangère. Dans cette masse devenue continue, l'air et l'eau circulent mal désormais. Les êtres aérobies qu'elle contenait font place aux anaérobies, corrélatifs de fermentations spéciales et réductrices. Il y a plus : si la dose de l'eau passe une certaine limite, un tel sol finit par se recouvrir d'une végétation verdâtre, constituée par des plantes inférieures. L'azote cesse alors de s'y fixer et même il diminue.

Par exemple, dans un pot contenant environ $45^{kg},5$ de terre (supposée séchée à 110°), la dose de l'eau était au début de 17,2 centièmes (du poids de la terre supposée séchée à 110°), et le poids de l'azote s'élevait en avril 1887 à $76^{gr},02$, soit $1^{gr},66$ par kilogramme.

Ce pot a été laissé à l'air libre et exposé à la pluie. A la fin de septembre 1887, la dose d'eau était de 9,9 centièmes du poids de la terre sèche. Or, celle-ci ne contenait plus que 73,03 d'azote, soit $1^{gr},56$ par kilogramme. D'ailleurs, l'eau de pluie qui avait traversé cette terre avait entraîné, d'après dosage, $1^{gr},03$ d'azote nitrique ; ce qui fait en tout 74,06 d'azote final, soit $1^{gr},58$ par kilogramme.

Il y a donc eu une perte de $1^{gr},96$ d'azote sur le tout, soit $0^{gr},08$ par kilogramme, ou les 2,6 de l'azote initial : dose minime et à peine supérieure aux erreurs d'expérience. Mais on peut au moins en conclure avec certitude qu'il y a eu arrêt dans la fixation de l'azote.

Dans un autre pot semblable, abrité contre la pluie et placé dans un endroit où la lumière directe du soleil n'arrivait pas, la terre renfermait au début (avril 1887) : 17,2 centièmes d'eau et à la fin (septembre 1887) 17,9 centièmes. L'azote de la terre avait diminué un peu plus que dans l'expérience ci-dessus, car il avait baissé de $76^{gr},02$ à $70^{gr},20$; ce qui l'avait réduit à $1^{gr},54$ par kilogramme au lieu de $1^{gr},66$ au début. On remarquera la forte dose d'eau qui subsistait dans cet échantillon, dose favorable aux fermentations secondaires.

5. La *proportion de l'eau* joue en effet un rôle essentiel dans la fixation de l'azote par le sol. On vient de voir comment et pourquoi une dose d'eau considérable est nuisible à cet égard. D'après mes observations, elle ne doit pas surpasser en général 12 à 15 pour 100 (perte à 110°) du poids de la terre ; du moins dans un sol exempt de végétaux. Cette dose d'eau est surtout nuisible si elle existe d'une manière continue dans le sol, sans des alternatives

de sécheresse relative, qui ameublissent de nouveau le sol et permettent la circulation des gaz. C'est là un point essentiel; car, en dehors de lui, la fixation de l'azote n'a pas été constatée.

S'il y a des plantes, la dose d'eau peut être plus forte, les plantes modifiant considérablement les conditions d'ameublissement du sol et autres; à supposer même que certaines espèces ne fixent pas de l'azote pour leur propre compte.

Par contre, avec la terre nue, la dose de l'eau peut être abaissée jusqu'à 2 ou 3 centièmes dans un sol argileux, sans que la fixation de l'azote cesse de s'y manifester (*voir* ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 21 et suiv.). Mes analyses antérieures en offrent de nombreux exemples.

6. *Différence entre les conditions de la fixation de l'azote et celles de la nitrification.* — La proportion minima de l'eau mérite d'être notée. En effet, dans une terre desséchée à ce point, la nitrification n'a plus lieu. Il n'y a donc pas coïncidence complète entre les conditions favorables, d'une part à la nitrification, et, d'autre part, à la fixation de l'azote sur la terre: sans doute, les circonstances qui président à la vitalité des microbes producteurs de ces deux ordres de phénomènes ne sont pas les mêmes. Pour préciser, je rappellerai les chiffres suivants :

Un sol argileux renfermant par kilogramme, au début (octobre 1884) : 0gr,087 d'azote organique et 0gr,006 d'azote nitrique;

A la fin (octobre 1885) : 0gr,1105 d'azote organique et 0gr,007 d'azote nitrique.

Dans une autre expérience, de même durée, l'azote organique a passé de 0gr,110 à 0gr,156 par kilogramme;

Tandis que l'azote nitrique a varié seulement de 0gr,002 à 0gr,008.

De même, dans une terre qui a passé de 1gr,32 à 1gr,50 d'azote par kilogramme, l'azote nitrique n'a varié que de 0gr,070 à 0gr,076, etc.

Ajoutons encore que la nitrification s'opère très bien dans une terre très humide, et même dans un liquide aqueux, pourvu que l'oxygène ait un accès convenable : conditions toutes différentes de celles de la fixation de l'azote par le sol.

7. *Présence de l'oxygène.* — La nécessité de ce gaz existe pour la fixation de l'azote, aussi bien que pour la nitrification : probablement parce que les microbes qui déterminent ces deux genres de phénomènes sont également aérobies. C'est ce qui résulte des remarques précédentes sur le rôle de la porosité de la terre, lors de la fixation de l'azote, et sur l'absence de cette fixation, dans un sol qui tend à se couvrir de végétaux inférieurs et à être le siège de fermentations réductrices : soit que ces végétaux inférieurs, ainsi que les microbes anaérobies des fermentations réductrices, détruisent directement les microbes fixateurs d'azote; soit qu'ils enlèvent simplement l'oxygène, indispensable pour le développement de ces microbes.

J'ai fait quelques expériences nouvelles, qui conduisent à une conclusion analogue. Par exemple, si l'on remplit complètement un flacon avec une terre ameublie et légèrement humide, on trouve qu'au bout de quelques mois l'oxygène de l'air contenu dans l'intérieur de la masse a disparu; mais on n'observe pas que la dose d'azote combiné ait augmenté dans la terre.

La fixation de l'azote par la terre, aussi bien que la nitrification, est donc corrélative de la présence d'un excès d'oxygène. Toutefois, le premier phénomène ne coïncide pas avec une oxydation très active; tandis que celle-ci favorise au contraire la nitrification. Il y a là une nouvelle différence entre les deux ordres de phénomènes.

8. *Température.* — La température la plus convenable pour la fixation de l'azote est celle de l'été de nos climats. En hiver, au voisinage de 10° et au-dessous, la dose d'azote

reste stationnaire, ainsi que le montrent mes analyses déjà publiées. Par exemple (ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 22), une terre qui contenait, par kilogramme sec, le 29 mai 1884 :

Azote organique........	0^{gr},0705	0^{gr},0709
Azote nitrique..........	0^{gr},0004	

avait gagné, le 10 octobre 1884, une dose d'azote qui en avait porté le chiffre aux valeurs suivantes :

Azote organique........	0^{gr},0871	0^{gr},0933
Azote nitrique..........	0^{gr},0062	

Le 30 avril 1885, on y a trouvé :

Azote organique........	0^{gr},0833	0^{gr},910
Azote nitrique..........	0^{gr},0077	

Ces derniers chiffres sont sensiblement les mêmes que les précédents.

Mais, le 10 juillet 1885, on a trouvé :

Azote organique........	0^{gr},1035	0^{gr},1109
Azote nitrique..........	0^{gr},0074	

Le gain d'azote avait donc recommencé, sans d'ailleurs que l'état de nitrification eût varié.

J'ai fait plusieurs observations de ce genre.

C'est donc en été, et pendant la période de la végétation active, que le phénomène se développe.

J'ai cherché s'il est accéléré par une élévation notable de température. A cet effet, j'ai maintenu dans une étuve pendant plusieurs mois (décembre à mars), à une température voisine de 40° à 45°, des échantillons de sables argileux capables de fixer l'azote ; après les avoir placés dans des flacons bien bouchés et remplis les uns en totalité, les autres à moitié.

Voici les chiffres observés :

I. *Sable argileux.* — Pour 1kg sec.

Eau		21gr
Azote initial		0,1179
Azote final	flacon à demi rempli	0,1123
	flacon entièrement rempli	0,1107

II. *Autre sable argileux.*

Eau		70gr,5
Azote initial		0,1639
Azote final	flacon à demi rempli	0,157
	flacon entièrement rempli	0,1598

III. *Argile blanche* (kaolin).

Eau		53gr
Azote initial		0,0407
Azote final	flacon à demi rempli	0,0360
	flacon entièrement rempli	0,0370

IV. *Autre argile blanche.*

Eau		63gr,5
Azote initial		0,1078
Azote final	flacon à demi rempli	0,0805
	flacon entièrement rempli	0,0830

On voit qu'aucun de ces sols n'a gagné d'azote, dans ces conditions. Ils ont même tendu à en perdre, en raison, sans doute, de la formation de l'ammoniaque, par l'action de l'eau sur les amides à cette température élevée.

Ainsi la fixation de l'azote n'a pas eu lieu dans ces circonstances : soit qu'une température de 40° à 45° fasse périr les microbes qui la déterminent, ou altère les principes azotés qui sont le siège de cette fixation ; soit que l'eau de la terre, prenant une tension de vapeur considérable, et manifestée par son transport et sa condensation aux parois des vases, exerce une influence nuisible d'ordre chimique, physique ou physiologique : car on pourrait citer des exemples analogues dans ces trois ordres de phénomènes.

9. *Limitation.* — Voici une remarque d'une grande importance. J'ai observé que la fixation de l'azote par les sols argileux, étudiée en dehors de la végétation proprement dite, n'est pas un phénomène illimité. Elle a lieu sur des sols neufs, c'est-à-dire récemment tirés de la profondeur et exposés à l'air, sans avoir été le siège de végétations antérieures, au moins de date récente; j'en ai fourni de nombreux exemples, dans mes expériences précédentes.

Mais, au bout de quelques années, dans un sol abandonné à lui-même et où ne se développe aucune végétation, cette action s'épuise et elle peut même rétrograder : sans doute parce que les microbes qui la déterminent ont accompli leur cycle vital et épuisé la transformation de la dose limitée de matière organique et nutritive pour eux, que le sol renferme. L'oxydation de cette matière doit aussi concourir à l'épuiser. Ce fait est bien connu des praticiens et des jardiniers, qui regardent un sol nu, exposé à l'air depuis un certain nombre d'années, comme un sol *usé* et peu propre à servir de support à la végétation.

Observons d'ailleurs que, dans un sol quelconque, la dose des principes carbonés ne saurait s'accroître que sous l'influence des végétaux supérieurs, lesquels empruntent leur carbone à l'atmosphère; ou bien de leurs résidus, c'est-à-dire des engrais hydrocarbonés ajoutés au sol.

Je citerai comme exemples de ces arrêts dans la fixation de l'azote des terres analysées en octobre 1885, novembre 1886, avril 1887 et janvier 1888.

Premier échantillon. — Pour 1^{kg} de terre sèche.

1° Octobre 1885 :

Eau	87^{gr}
Azote	$1^{gr},317$

2° Novembre 1886 :

Eau	15gr
Azote	1gr,498

Il y a eu accroissement d'azote.

3° Avril 1887. Autre échantillon de la même terre, non identique, mais fort analogue au précédent :

Eau	168gr
Azote	1gr,683

4° Cet échantillon, conservé dans un flacon, a fourni en janvier 1888 (l'eau n'ayant pas varié) :

Azote	1gr,669

A la vérité, la dose de l'eau était ici trop forte ; mais cette objection ne s'applique pas aux deux essais suivants.

Deuxième échantillon de terre.

1° Terre en pot ouvert. Mai 1886 :

Eau	133gr
Azote	1gr,092

2° On la conserve à l'air libre, sous un abri. On trouve en Novembre 1886 :

Eau	51gr
Azote	1gr,266

La terre avait donc gagné un sixième du poids de l'azote initial.

3° On l'a conservée ensuite dans une cave ou, plutôt, dans un sous-sol sec, aéré, faiblement éclairé, en pot ouvert, jusqu'en décembre 1887.

Elle renfermait alors :

Eau	24gr
Azote	1gr,127

Il y a donc eu perte d'un dixième de l'azote pendant cette période.

Troisième échantillon de terre.

1° Terre en pot ouvert. Mai 1886 :

Eau	100^{gr}
Azote	$1^{gr},072$

2° Le pot est placé à l'air libre, exposé à la pluie. On y a fait développer des Amarantes pyramidaux. La terre, indépendamment des végétaux, renfermait, en octobre 1886 pour 1^{kg} :

Eau	154^{gr}
Azote	$1^{gr},130$

Il y a eu gain d'azote dans cette période.

Puis on a effectué la conservation de la terre dans le même sous-sol, en pot ouvert, jusqu'en décembre 1887. A cette époque, on a trouvé :

Eau	30^{gr}
Azote	$1^{gr},051$

L'azote avait donc un peu rétrogradé.

Le sous-sol était faiblement éclairé : circonstance qui a peut-être joué un certain rôle, bien que j'aie observé précédemment la fixation de l'azote même dans l'obscurité (ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 55 à 62).

Observons en passant que, dans les essais actuels, l'atmosphère illimitée contenait, comme toujours, des traces d'ammoniaque; leur présence n'a cependant pas coïncidé avec une fixation d'azote.

Ces résultats établissent le fait même de la limitation dans la fixation de l'azote par la terre : mais je ne prétends nullement qu'ils en fixent les limites absolues, ces limites variant sans doute avec la nature des terres et diverses

autres circonstances. Je me suis borné à relever les faits et les nombres que j'ai eu occasion d'observer.

Cette limitation, observée ici dans la fixation de l'azote sur un échantillon donné de terre, semble aussi exister pour la nitrification ([1]). On peut se demander si elle a lieu également lorsque la terre est le siège d'une végétation plus ou moins active. Mes expériences ne sont encore ni assez nombreuses ni assez variées pour me permettre de répondre, dès à présent, à cette question. Je dirai seulement que la réponse semble devoir varier suivant la nature des espèces végétales : les unes épuisant la terre de ses principes fertilisants, tandis que les autres pourraient être susceptibles de les régénérer. C'est une question que j'étudie en ce moment d'une façon approfondie.

Un mot encore, en terminant, sur la méthode suivie dans les présentes expérienees. Cette méthode consiste principalement à tenir compte des conditions physiologiques, susceptibles de présider à la vie des microbes fixateurs d'azote.

On pourrait objecter que l'existence de ceux-ci ne repose que sur des inductions ; mais les conditions que je viens de rappeler sont plus certaines, car je ne parle pas *a priori*, mais d'après des expériences précises que je viens de rappeler. C'est en en tenant compte, et non en prenant une terre au hasard et en la traitant à la façon d'un simple composé chimique, que l'on réussira à obtenir les résultats observés, qu'ils soient ou non attribuables à la vie des micro-organismes.

Le rôle de ceux-ci me paraît d'ailleurs offrir un intérêt tout particulier. En effet, il ne s'agit plus d'envisager surtout, comme on l'avait fait jusqu'ici, « les micro-organismes comme chargés de restituer à l'air et au sol les matériaux que la végétation leur a empruntés ». Ce

([1]) Cf. l'expérience de Boussingault, *Agronomie*, t. V, p. 315 et suiv.

rôle est essentiellement analytique et ne présente point de corrélation nécessaire avec la vie végétale proprement dite. Or, c'est au contraire une telle corrélation entre l'activité des cellules agglomérées en grands organismes que constituent les végétaux supérieurs, et les cellules isolées ou groupées en petit nombre, cellules plus ou moins analogues aux précédentes, qui constituent les microbes de la terre; c'est cette corrélation, dis-je, qui est l'objet principal des travaux que j'exécute, lesquels sont encore loin de leur terme : je n'en ai dissimulé, d'ailleurs, ni les difficultés, ni les points qui réclament un plus long examen : il faut des années pour toute recherche touchant à l'Agriculture et à la vie végétale. Quoi qu'il en soit, ces êtres élémentaires ne provoquent pas seulement des décompositions, comme on l'admettait autrefois, mais aussi des synthèses véritables ; c'est par là que leur étude se rattache à l'œuvre que je poursuis en Chimie depuis tant d'années.

RECHERCHES SUR LE DRAINAGE;

Par M. BERTHELOT.

Dans le cours des études relatives à la fixation de l'azote par la terre végétale, études poursuivies depuis l'année 1882 à la Station de Chimie végétale de Meudon, j'ai été amené à comparer les apports en azote combiné, dus à la pluie et à l'atmosphère, avec les déperditions produites par les eaux de drainage [1]. Il me paraît utile d'y revenir, à cause de l'importance du résultat qui s'y manifeste, à savoir que :

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIII, p. 39 à 48, et surtout p. 86 à 92, p. 97 à 99, p. 102 et 105.

Les eaux de drainage, provenant de la pluie, enlèvent au sol nu une dose d'azote combiné très supérieure à celle que l'atmosphère et spécialement l'eau pluviale peuvent lui apporter.

La démonstration, dans mes expériences, prend un caractère de netteté complète, parce que j'opère sur une masse de terre limitée, de dimensions rigoureusement connues, et renfermée dans un pot qui la met à l'abri des infiltrations illimitées du sol environnant, ainsi que des pertes ou gains mal définis qui pourraient en résulter. J'ai opéré aussi en présence de la végétation, condition qui rend les résultats plus variés. Enfin j'ai employé tantôt une terre renfermant ses nitrates naturels, tantôt une terre dépouillée de ses nitrates par lessivage, au début des expériences.

Les résultats numériques d'un certain nombre des expériences ont déjà été transcrits dans mon Mémoire relatif à la fixation de l'azote par la terre végétale, publié dans ce Recueil en janvier 1888; mais ils y sont présentés à un autre point de vue et à l'appui d'une thèse plus générale. L'importance de la question du drainage m'a engagé à les reprendre ici séparément, pour la discussion spéciale de ce problème.

I. De la terre végétale a été recueillie dans une prairie, séchée à l'air libre sous un hangar, tamisée avec un tamis de $1^{mm},6$, de façon à la débarrasser des cailloux et des débris végétaux apparents; puis on a placé 56^{kg} de cette terre, renfermant 5^{kg} d'eau et 51^{kg} de terre sèche (supposée réduite à 110°), dans un grand pot de grès verni, percé de trous à sa partie inférieure; de façon à permettre l'écoulement des eaux de drainage, lesquelles étaient récoltées au-dessous dans un grand plat, d'où elles tombaient dans un flacon. Elles étaient analysées immédiatement, parallèlement avec la pluie dont elles provenaient. Ce pot était exposé à l'air libre dans une prairie.

La terre occupait dans le pot une épaisseur de 50^{cm} environ et sa surface supérieure était de 1520^{cq}. Cette terre contenait au début $0^{gr},380$ d'azote nitrique, d'après un dosage fait sur 1^{kg} du même échantillon. La proportion de l'eau a varié dans les pots : tantôt elle a été en diminuant, par suite de l'évaporation; tantôt elle a été au contraire en s'accroissant, jusqu'au maximum de la capacité absorbante de la terre, par suite des chutes de pluie. A la fin, c'est-à-dire sept mois après, elle s'élevait à $8^{kg},5$. Le poids de l'azote nitrique resté dans la terre montait alors à $0^{gr},853$.

L'expérience a duré du 24 mai au 20 novembre 1886.

L'eau de chaque pluie a été recueillie simultanément, dans un udomètre juxtaposé, de surface connue (706^{cq}), et elle a été analysée de même immédiatement. Observons que les dosages doivent être faits de suite; si l'on attendait quelques jours, une partie de l'azote ammoniacal et nitrique pourrait être ramenée à l'état organique par les végétaux inférieurs, susceptibles de se développer dans les eaux.

D'après ces analyses, on peut calculer les apports que la pluie a fournis à la terre du pot mis en expérience.

En définitive, pendant ce temps, la terre a reçu $51^{lit},7$ d'eau pluviale et cette eau renfermait :

	gr
Azote ammoniacal................	0,048
Azote nitrique....................	0,013
Azote organique, environ.........	0,013
Total..........	$0^{gr},074$

L'azote ammoniacal gazeux apporté par l'atmosphère, dans le même temps et au même point de la prairie, tel qu'il a été absorbé par une surface égale d'acide sulfurique étendu, s'élevait à $0^{gr},048$. La terre en a certainement absorbé beaucoup moins : car son action n'est nullement comparable à celle d'un acide et surtout d'un acide puissant. En ajoutant ce chiffre aux apports de la

pluie, nous attribuerons une valeur exagérée à l'azote combiné venant de l'atmosphère. Il est donc certain que l'azote combiné apporté par l'atmosphère a été inférieur à la somme des deux poids :

$0^{gr},074 + 0^{gr},048$; soit inférieure à $0^{gr},122$.

Pendant le même temps, on a recueilli les eaux de drainage fournies par le pot, et on les a analysées, autant que possible le lendemain de chaque pluie. Les volumes réunis de ces eaux se sont élevés à $14^{lit},8$. De la comparaison de ce chiffre avec le volume de l'eau reçue ($51^{lit},7$) et avec le volume de l'excès d'eau ($3^{kg},5$) retenue par le sol, à la fin de l'expérience, il résulte d'abord que $33^{lit},4$, différence entre les nombres précédents, soit

$$51^{lit},7 - (14^{lit},8 + 3^{lit},5 = 18^{lit},3) = 33^{lit},4,$$

c'est-à-dire environ les deux tiers de l'eau pluviale, ont été évaporés.

Cette eau de drainage contenait, d'après dosage immédiat :

Azote nitrique.................. $0^{gr},674$;

dose comparable à celle que le sol avait retenue d'autre part ($0^{gr},853$).

L'azote ammoniacal et l'azote organique n'ont pas été dosés dans les eaux de drainage; mais des essais spéciaux ont montré que la dose en est faible, comme on le sait d'ailleurs des eaux de drainage en général. En tous cas, cette dose ne pourrait qu'augmenter celle de l'azote entraîné par le drainage.

D'après ces données, l'azote ainsi perdu par drainage, dans l'expérience présente, a été presque décuple de l'azote combiné apporté par la pluie, et six fois aussi considérable que l'azote combiné, susceptible d'être fourni par l'atmosphère, tant sous forme gazeuse que dissous dans les eaux pluviales. Ce sont là les chiffres de l'expérience totale. Mais, si l'on se borne à envisager de courts inter-

valles, l'écart peut être bien plus considérable; car le drainage d'une seule pluie est parfois capable d'entraîner en un jour cinquante fois autant d'azote qu'elle en a apporté. Le 7 et le 8 juin, par exemple, la pluie a apporté environ $0^{gr},010$ d'azote sous diverses formes; tandis que le drainage en a entraîné $0^{gr},522$: la disproportion peut être plus grande encore.

Rappelons enfin que les 51^{kg} de la terre du pot, dans cette expérience, avaient fixé $12^{gr},38$ d'azote, principalement à l'état d'azote organique.

Dans cet essai, l'azote total des nitrates retrouvé s'élevait à

$$0,853 + 0,674 = 1^{gr},527.$$

Une portion répond aux $0^{gr},380$ d'azote préexistant dans la terre au début de l'expérience; mais on voit qu'une autre partie, renfermant $1^{gr},143$ d'azote, s'y était formée pendant sa durée.

La dose d'azote entraînée par le drainage surpassait celle qui existait au début : cette dernière a même été entraînée tout entière par une forte pluie, survenue le 7 juin. Le surplus répond, par conséquent, aux produits de la nitrification du sol. Pour mieux distinguer ces deux ordres d'effets, on a fait simultanément l'expérience suivante :

II. $58^{kg},2$ de la même terre, contenant $50^{kg},4$ de terre sèche (supposée à 110°) et $7^{kg},8$ d'eau, ont été placés dans un pot pareil; avec cette différence que la terre avait été épuisée au préalable de nitrates, par un lessivage prolongé à l'eau froide. On a vérifié cet épuisement total sur les dernières eaux. Au début, c'est-à-dire avant lessivage, cette terre contenait 5^{kg} d'eau; mais les lavages nécessaires pour l'épuiser de nitrates ont amené l'eau à une proportion telle, que la terre au moment de l'analyse initiale en contenait $7^{kg},8$. A la fin de l'expérience, sept mois après, la terre en renfermait $8^{kg},4$: dose peu différente de celle du début.

L'expérience a eu sept mois de durée, du printemps à l'automne.

Pendant ce temps la terre a reçu $51^{lit},7$ de pluie, renfermant $0^{gr},074$ d'azote combiné ; les apports possibles d'azote ammoniacal gazeux élèveraient ce chiffre à $0^{gr},122$: valeur excessive, ainsi qu'il a été expliqué (p. 494).

Cette fois, l'eau de drainage récoltée a été de $19^{lit},36$, chiffre un peu supérieur au précédent ; sans doute parce que la terre a offert quelque différence dans son état d'ameublissement final. Dans cette eau, on a trouvé :

Azote nitrique.................. $0^{gr},198$

C'est près du triple des apports dus à la pluie, et moitié plus que l'azote combiné, qui aurait été susceptible à la rigueur d'être fourni par l'atmosphère, tant sous forme gazeuse que sous forme dissoute. Cet excès d'azote nitrique est dû à la nitrification, opérée dans la terre pendant le cours de l'expérience. La terre avait d'ailleurs fixé, pendant celle-ci : $24^{gr},15$ d'azote.

Cette terre contenait à la fin $0^{gr},327$ d'azote nitrique. En les ajoutant aux $0^{gr},198$ entraînés par drainage, cela fait en tout $0^{gr},525$ d'azote, correspondant aux nitrates formés pendant l'expérience actuelle. Ce chiffre est moitié plus faible que celui de l'expérience précédente ; probablement parce que la terre, au début, était gorgée d'eau, à cause du lessivage. Celui-ci avait pu modifier d'ailleurs les agents nitrifiants : mais ce n'est pas ici le lieu d'examiner cette question.

Voici maintenant deux expériences sur l'influence du drainage, faites avec le concours de la végétation :

III. Le pot contenait 55^{kg} de terre normale, soit 50^{kg} terre sèche et 5^{kg} eau. Cette terre renfermait $0^{gr},389$ d'azote nitrique au début. A la fin, l'eau s'élevait à $7^{kg},7$; l'azote nitrique à $0^{gr},037$. Sept mois de durée.

20 petits pieds d'Amarante pyramidal (pesant ensemble

78gr,8 humides et 11gr,4 secs) ont été repiqués, le 24 mai, dans le pot, puis enlevés successivement, au fur et à mesure de leur développement, jusqu'au 9 octobre. Les poids réunis de ces pieds, au moment où ils ont été enlevés, montaient à 403gr,6 humides, et à 109gr,9 secs, c'est-à-dire à un poids décuple de l'origine. En particulier, le dernier pied pesait à lui seul 123gr à l'état humide, à l'état sec 33gr,4; au lieu de 0gr,55 au début.

La surface de ce pot était de 1661cq.

Il a reçu 56lit,5 d'eau pluviale, contenant 0gr,076 d'azote combiné. L'azote ammoniacal gazeux, susceptible d'être fourni par l'atmosphère à ce même point, sur la même surface et dans les mêmes conditions, ne saurait être évalué, d'après les dosages précités (p. 493), qu'à un chiffre inférieur à 0gr,053.

Or, les eaux de drainage recueillies se sont élevées à 14lit,57; elles contenaient :

Azote nitrique.................. 0gr,403.

Cette dose est cinq fois aussi forte que celle des apports pluviaux observés et triple des apports atmosphériques possibles.

Si l'on compare ces résultats avec ceux de l'expérience I, on voit que la présence de la végétation a diminué la perte d'azote par drainage. Elle ne l'a pas diminué en restreignant la dose d'eau recueillie (14lit,6 pour une surface de 1661cq, au lieu de 14lit,8 pour une surface un peu moindre de 1520cq); mais elle l'a fait en utilisant ces nitrates pour son propre développement. En effet, la terre n'en renfermait à la fin que 0gr,037. Mais, circonstance remarquable, les plantes n'en renfermaient également que quelques milligrammes (0gr,0065 à la fin) : les conditions spéciales de la culture n'ayant pas permis la formation notable de salpêtre qui caractérise ordinairement cette plante.

La même observation s'applique à la fixation de l'azote sur cette terre : fixation réelle, car elle s'est élevée à $4^{gr},6$; mais elle a été moindre que pour la terre nue ($12^{gr},38$). La végétation paraît donc avoir consommé, dans ces conditions, une portion de l'azote fixé, mais sans tout employer.

IV. Voici maintenant un essai, où l'on a produit la végétation sur une terre privée au début de nitrates, par un lessivage opéré à froid. On a vérifié cet épuisement total sur les dernières eaux. Le poids de la terre était de $57^{kg},5$, soit $52^{kg},2$ de terre sèche et $5^{kg},3$ d'eau. A la fin, la terre renfermait $8^{kg},1$ d'eau et $0^{gr},033$ d'azote nitrique. L'expérience a eu, comme toujours, sept mois de durée.

La surface du pot était de 1589^{cq}.

On y a repiqué 20 pieds d'Amarante, semblables aux précédents.

Les eaux pluviales se sont montées à 54^{lit}, renfermant $0^{gr},075$ d'azote combiné.

L'azote ammoniacal gazeux, susceptible d'être formé par l'atmosphère, s'élèverait, au maximum, à $0^{gr},051$.

D'autre part, on a obtenu en eaux de drainage : $15^{lit},13$; et ces eaux ont enlevé au sol :

Azote nitrique.................. $0^{gr},171$.

Ce chiffre est triple de l'azote fourni par la pluie ; il est une fois et demie aussi considérable que l'ensemble des apports possibles de l'atmosphère.

Ici encore la végétation a dépouillé la terre des nitrates, sans les accumuler dans les plantes; et celles-ci ont consommé une partie de l'azote fixé sur la terre. En effet, la terre a fixé seulement $7^{gr},51$ d'azote; au lieu de $24^{gr},15$ fixés sans végétation, dans l'expérience parallèle (p. 496).

V. Un essai analogue a été fait sur une terre lessivée à froid, dans un pot de 1451^{cq} de surface.

Le poids de la terre était $54^{kg},5$; soit $49^{kg},5$ de terre (supposée séchée à 110°) et 5^{kg} d'eau. A la fin, la terre ren-

fermait $7^{kg},6$ d'eau et $0^{gr},035$ d'azote nitrique. On a fait développer des Amarantes comme ci-dessus. L'expérience a eu de même sept mois de durée.

L'apport des eaux pluviales (49^{lit}) en azote combiné a été de $0^{gr},068$.

L'azote ammoniacal gazeux, susceptible d'être fourni par l'atmosphère, serait, au maximum, de $0^{gr},046$.

Or, les eaux de drainage recueillies s'élevaient à $17^{lit},07$, et elles ont enlevé au sol :

Azote nitrique.................. $0^{gr},164$

La végétation a donné lieu précisément aux mêmes remarques que dans l'expérience IV, quant aux nitrates et quant à l'azote fixé sur la terre : le gain en azote étant cette fois de $7^{gr},17$.

D'après les nombres qui précèdent, l'eau de pluie qui a arrosé les pots (mai à novembre) contenait en moyenne par litre : $0^{mgr},93$ d'azote ammoniacal et $0^{mgr},24$ d'azote nitrique; plus $0^{mgr},24$ environ d'azote organique; en tout :

Azote combiné.............. $1^{mgr},41$

Or 1^{lit} d'eau de drainage renfermait en azote nitrique, lequel représente presque tout son azote combiné :

			mgr
I.....	Terre non lavée à l'avance..	sans végétation.	45,6
II.....	Terre épuisée de nitrates à l'avance..................	sans végétation.	10,2
III.....	Terre non lavée............	avec végétation clairsemée.	27,6
IV.....	Terre lavée................	avec végétation clairsemée.	11,3
V.....	Terre lavée................	avec végétation clairsemée.	9,6

Ces résultats s'accordent avec la grande richesse des eaux de drainage en nitrates, constatée par tous les analystes. Par exemple, dans l'*Annuaire de l'observatoire de Montsouris* pour 1884, p. 408, on trouve les chiffres suivants, par litre d'eau :

	Azote nitrique.	Azote combiné total.
	mgr	mgr
Drain d'Asnières...........	24,4	25,6
Drain des Cases...........	27,1	28,3
Drain d'Épinay............	22,1	23,2
Drain du moulin de Cage..	19,1	20,3

Dans certaines eaux de puits, l'azote nitrique s'est élevé, par litre d'eau, aux valeurs suivantes :

	mgr
Asnières..............	27
Sol de Gennevilliers	20
Chalvet....................	34,5
Bois-Colombes..............	73,1

On peut encore arriver au même résultat, en s'appuyant sur les nombres trouvés à Rothamsted par M. Warington, dans le cours des célèbres expériences de MM. Lawes et Gilbert. Un litre d'eau de pluie contenait en cet endroit, comme quantités moyennes de l'année :

	mgr	
Azote ammoniacal...	0,35	en tout : $0^{mgr},63$;
Azote nitrique......	0,14	
Azote organique....	0,14	

tandis qu'un litre d'eau de drainage, ayant traversé un sol non cultivé, renfermait :

Azote nitrique.................. $11^{mgr},9$

et

Azote combiné total............ $12^{mgr},5$.

Dans trois de nos expériences, l'influence de la végétation, fort clairsemée d'ailleurs, n'a été suffisante, ni pour empêcher la perte d'azote combiné par drainage, ni pour s'opposer au gain d'azote fait par la terre; bien qu'elle ait agi pour diminuer ce gain et qu'elle ait épuisé la terre de nitrates. Mais il pourrait en être autrement, si la terre était complètement recouverte par une végétation active :

celle-ci évaporant, comme on sait, les eaux pluviales, de façon à arrêter plus ou moins complètement l'écoulement des eaux de drainage, et consommant en même temps, en tout ou en partie, l'azote organique, fixé par la terre ou préexistant. Il est facile de réaliser à cet égard tous les phénomènes intermédiaires.

Désirant entrer davantage dans le détail des apports et des pertes, correspondants à chaque pluie notable, envisagée individuellement, nous avons exécuté deux nouvelles séries d'expériences en 1887. Nous nous bornerons à donner le détail d'une seule, les deux séries concordant d'ailleurs parfaitement.

VI. Le pot était en porcelaine de Sèvres vernie ; sa surface égalait 1550cq. Il renfermait 55kg de terre végétale, représentant 45kg de terre sèche. L'udomètre juxtaposé avait une surface de 706cq..

Voici les résultats obtenus, rapportés à une surface de 1mq. Toutes les analyses ont eu lieu dans les quarante-huit heures qui suivaient la pluie, toujours dans la belle saison.

	Eau de pluie.			Eau de drainage.	
Dates.	Quantité recueillie.	Azote ammoniacal.	Azote nitrique.	Quantité recueillie.	Azote nitrique.
3 juin........	31l,87	0gr,0340	0gr,0070(?)	9l,36	0gr,229
26 juin........	21,96	0,0050	0,0076	3,61	0,303
22 juillet......	49,58	0,0298	0,0098	12,91	0,840
31 juillet......	33,29	0,0133	0,0089	12,91	0,970
19 août.......	47,96	0,0326	0,0070	26,77	2,018
15 septembre..	27,48	0,0098	0,0063	6,45	0,418
7 octobre.....	20,54	0,0186	0,0088	11,10	0,462
	232l,68	0gr,1431	0gr,0554	83l,11	5gr,240
Azote total........		0gr,1985			

Un litre d'eau de pluie contenait, en moyenne,

Azote ammoniacal....... 0mgr,62 }
Azote nitrique.......... 0mgr,24 } 0mgr,86

L'azote organique peut être évalué à un chiffre égal à l'azote nitrique ; ce qui fait en tout :

Azote combiné.................. $1^{mgr},10$

Le premier chiffre est plus faible d'un tiers que l'année précédente, mais du même ordre de grandeur.

Un litre de l'eau de drainage correspondante renfermait :

Azote nitrique.................. $0^{gr},063$

dose supérieure à celle des essais précédents.

L'expérience VII, faite dans un pot semblable et à côté, a fourni des nombres analogues. On donnera seulement le volume de l'eau de drainage, pour une surface de 1^{mq} : soit, $79^{l},8$; et le chiffre total de l'azote nitrique dans cette eau, soit : $4^{gr},78$.

Un litre d'eau de drainage contenait :

Azote nitrique.................. $0^{gr},058$

Toutes ces valeurs sont fort rapprochées des précédentes.

D'après ces nombres, l'azote éliminé par drainage a été 24 à 26 fois aussi considérable que l'azote apporté par la pluie. Dans tous les couples d'analyses faites sur une même pluie, sans exception, on a observé un excès analogue ; quoique le rapport ait varié depuis 5 : 1 jusqu'à 50 : 1, comme limites extrêmes. Ces oscillations dépendent de diverses circonstances, faciles à concevoir, et qu'il est superflu d'énumérer.

En définitive, le rapport total de l'azote ammoniacal à l'azote nitrique dans l'eau de pluie ne s'écarte pas beaucoup de 3 : 1 ; mais il a varié beaucoup, pour chaque chute prise séparément.

Près des deux tiers de l'eau de pluie totale se sont évaporés, ou ont été retenus par la terre ; ce rapport varie d'ailleurs d'une pluie à l'autre, en raison des changements survenus dans l'état antérieur de siccité de la terre.

Il est essentiel de remarquer ici que ces résultats n'ont pas pour conséquence générale de faire regarder le drainage comme nuisible en soi à l'agriculture. En effet, d'une part, les eaux de drainage ne sont pas nécessairement perdues; mais elle peuvent être utilisées pour irriguer des prairies situées plus bas. En outre, le drainage, en rendant le sol perméable à l'air, y permet la circulation de l'oxygène nécessaire à la nitrification et à la destruction des microbes anaérobies et autres êtres entretenus dans les sols marécageux. Il y permet aussi la circulation de l'azote, destiné à être fixé par la terre dans certaines conditions et à en entretenir la fertilité naturelle. Une terre gorgée d'eau n'absorbe plus guère ni oxygène ni azote et elle tend, au contraire, à s'appauvrir en azote et en matière organique, par certaines fermentations.

Quoi qu'il en soit, l'ensemble des résultats que je viens d'exposer éclaircit et précise davantage l'influence de l'atmosphère et des eaux météoriques sur la végétation, ainsi que les circonstances où s'opère la fixation de l'azote sur les sols naturels. C'est là un sujet fécond et destiné à modifier profondément les idées reçues jusqu'à présent sur les conditions de la végétation naturelle et de l'agriculture.

SUR LA POLARISATION ATMOSPHÉRIQUE;

PAR M. J.-L. SORET.

I.

Le phénomène de la polarisation de la lumière du ciel, découvert par Arago en 1809 et étudié depuis lors par un grand nombre de savants, se résume dans les lois suivantes.

Par un temps serein, la lumière qui émane d'un point quelconque du firmament est partiellement polarisée dans un plan comprenant le Soleil, le point visé et l'œil de l'observateur (polarisation positive). Cette loi se vérifie avec une assez grande approximation pour toutes les parties du ciel qui ne sont ni trop rapprochées du Soleil, ni trop voisines du point antisolaire.

La polarisation, sans être jamais complète, présente un maximum pour tous les points du ciel situés sur un grand cercle perpendiculaire à la direction du Soleil, c'est-à-dire lorsque la ligne de visée fait un angle droit avec les rayons solaires. La polarisation va en diminuant à mesure que l'angle devient plus petit ou plus grand que 90°.

Dans le voisinage ou à l'opposite du Soleil, particulièrement lorsqu'il est à l'horizon, on observe des points neutres et un renversement du plan de polarisation (polarisation négative).

La théorie la plus plausible de ce phénomène me paraît celle qui a été principalement soutenue par M. Tyndall ([1]). Elle consiste à admettre que ce sont des particules extrêmement ténues, flottant dans l'atmosphère, qui, par réflexion ou diffraction, produisent la diffusion de la lumière solaire et la polarisation. Cette explication est conforme aux faits que l'on peut mettre en évidence par des expériences de laboratoire. En effet, lorsqu'on fait passer un faisceau de lumière intense au travers d'air atmosphérique chargé, naturellement ou artificiellement, de particules amorphes suffisamment ténues, on reconnaît que la trace de ce faisceau est visible, colorée en bleu, et que la lumière qu'elle émet est polarisée dans le plan

([1]) *Proceedings of the Royal Society,* t. XVII, p. 223; 1869. — *Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève,* t. XXXIV, p. 156; 1869.

contenant le faisceau et la ligne de visée. Mais si, par filtration ou autrement, on arrive à dépouiller l'air de toute particule hétérogène, la trace n'est plus visible; on obtient ce que M. Tyndall a appelé le *vide optique*.

La polarisation des rayons diffusés par les poussières impalpables disséminées dans l'atmosphère ne se manifeste pas seulement lorsqu'on étudie le bleu du ciel : elle se produit nettement aussi sur les couches d'air interposées entre l'observateur et un fond de paysage lointain. Brewster (¹), M. Tyndall (²) et M. Hagenbach (³), auxquels on doit d'intéressantes études sur ce point, ont reconnu que la polarisation est particulièrement marquée lorsque le fond est éloigné et présente une teinte foncée. Ils ont montré qu'en regardant au travers d'un prisme de Nicol, orienté de manière à éteindre la lumière polarisée émanant des couches d'air interposées, on voit beaucoup plus nettement le lointain du paysage : la buée dans laquelle il était noyé disparaît en grande partie. Si, au lieu d'un nicol, on emploie un polariscope de Savart, on observe les franges d'interférence projetées sur le fond terrestre aussi bien que sur le bleu du ciel, le maximum de polarisation se manifestant toujours dans la direction à angle droit avec le Soleil.

Ces phénomènes généraux sont principalement dus à la diffusion par l'atmosphère des rayons *directs* du Soleil; mais, comme plusieurs savants l'ont fait remarquer, à côté de cette *première* diffusion, il faut tenir compte des réflexions multiples qui se produisent, et particulièrement de la diffusion de *deuxième ordre*.

(¹) *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh*, t. XXIII, p. 237; 1864.

(²) *La Chaleur*, § 773 et suivants.

(³) *Archives des Sc. physiques et naturelles*, t. XXXVII, p. 178; 1870. — *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVIII, p. 77; 1873.

L'effet des diffusions secondaires peut être étudié indépendamment de l'action immédiate des rayons solaires, en observant au polariscope, par un temps serein, des masses d'air qui soient entièrement dans l'ombre. C'est ce que l'on peut faire, soit en plaine, lorsque le Soleil est un peu au-dessous de l'horizon, soit dans les régions montagneuses, à diverses heures du jour.

Pour abréger, j'appellerai *masse ombrée* un espace atmosphérique dans ces conditions : les rayons solaires directs ne l'atteignent pas; il est seulement éclairé par la lumière diffuse du firmament qu'il renvoie et diffuse à son tour (1).

Cette lumière de seconde diffusion forme comme une buée interposée entre l'observateur et les objets terrestres éloignés, qui sont eux-mêmes dans l'ombre. Elle présente des phénomènes de polarisation à peu près identiques à ceux que l'on observerait si ces couches d'air étaient directement éclairées par le Soleil. En particulier, on reconnaît que le maximum de polarisation dans la masse ombrée se trouve dans les directions perpendiculaires à celle du Soleil, et que le plan de polarisation passe par la ligne de visée et le Soleil (polarisation positive). Ce fait, qui, sans doute, a dû être fréquemment remarqué, a été de ma part l'objet d'un très grand nombre d'observations que je vais relater ou résumer (2).

(1) Dans une Communication à la Société helvétique des Sciences naturelles (Session de Bex, 1877), j'avais déjà indiqué sommairement quelques-uns des résultats que je vais exposer. (Voir *Archives des Sc. phys. et nat.*, t. LX, p. 301; 1877.)

(2) Arago avait déjà observé que la polarisation de la lumière bleue du ciel persiste après que le Soleil est descendu au-dessous de l'horizon; cela s'expliquait simplement en attribuant cette action aux couches supérieures de l'atmosphère qui reçoivent encore les rayons directs. Cette explication n'est plus applicable au cas qui nous occupe et dans lequel la masse d'air est entièrement dans l'ombre.

On peut le constater toutes les fois que l'on se trouve dans une vallée ouverte, un peu après le coucher du Soleil, par un temps serein. Par exemple, près de Genève, si l'on se rend sur la route qui longe la rive gauche du lac, et que l'on observe au polariscope le paysage que la rive droite offre aux regards du côté du nord, on reconnaît que la polarisation est très prononcée sur le Jura, dont les flancs sont boisés et foncés. Si l'on emploie le prisme de Nicol, en le faisant tourner, on observe des variations très marquées d'intensité lumineuse, la montagne paraissant beaucoup plus noire quand le nicol est orienté de manière à intercepter les rayons polarisés dans le plan presque horizontal comprenant la ligne de visée et le point correspondant à la position du Soleil. Avec le polariscope Savart, on distingue des franges semblables lorsqu'on vise soit la montagne, soit la partie du ciel immédiatement au-dessus de la crête; et, si l'on tourne le polariscope jusqu'à ce que les franges cessent d'être visibles, on constate que leur disparition se produit simultanément sur les deux parties contiguës du fond, terrestre ou céleste : preuve que le plan de polarisation est bien le même dans les deux cas.

Si l'on fait l'observation à l'époque de l'équinoxe, lorsque le Soleil se couche exactement à l'ouest, la direction du maximum de polarisation est celle du nord, et elle rencontre le Jura à 30^{km} environ de distance; l'épaisseur de la masse ombrée est donc très considérable. La polarisation diminue graduellement à mesure que la ligne de visée s'écarte, à droite ou à gauche, de cette direction à angle droit du Soleil.

Ce n'est pas seulement sur le fond lointain du Jura que se manifeste la polarisation de la masse ombrée : elle est encore très sensible sur tous les autres points de la rive droite du lac, à 2^{km} ou 3^{km} de distance, surtout lorsqu'on vise quelque espace boisé et de couleur foncée.

Elle est même très prononcée sur la nappe du lac, tant que la ligne de visée reste rasante et ne forme pas un angle trop grand avec la surface de l'eau, qui, d'ailleurs, peut être calme ou agitée par le vent : les franges se distinguent nettement, accusant une polarisation dans un plan approximativement horizontal. Mais ce cas où une surface d'eau entre en jeu ne peut être complètement assimilé à celui que nous étudions.

Transportons-nous maintenant sur la rive droite du lac ou sur tout autre point d'où l'on voie les chaînes de montagnes du côté sud. On observe au polariscope les mêmes phénomènes ; seulement, comme certaines parties de ces montagnes sont rocheuses et blanchâtres, on peut constater que les franges sont, en général, moins prononcées sur un fond clair que sur un fond obscur. Si l'on vise quelque nuage se projetant sur le flanc de la montagne ou flottant au-dessus d'elle, près de l'horizon, l'ensemble du ciel étant serein, on reconnaît une polarisation très sensible, souvent même très forte, surtout si le nuage est de teinte foncée.

L'épaisseur de la masse ombrée produisant une polarisation appréciable est souvent assez faible. Je l'ai observée, par exemple, à une distance de 50^{m} environ, en visant sur la baie de la fenêtre ouverte d'un bâtiment voisin, par conséquent sur un fond tout à fait noir ; l'air semblait très pur et ne contenait aucune fumée apparente à laquelle on pût attribuer cette action.

Dans une vallée moins ouverte que celle de Genève, et s'étendant dans une direction qui s'écarte notablement de celle du Soleil après son coucher, la polarisation est très marquée lorsqu'on vise suivant l'axe de la vallée. C'est le cas, par exemple, de la vallée de Chamonix ou de celle du Valais, en amont de Martigny, pendant les mois d'été.

Je citerai ici une observation que j'ai faite dans le fond encaissé des bains de Louèche ([1]), immédiatement après la disparition du Soleil derrière les montagnes très escarpées qui s'élèvent de l'ouest au nord (Lämmernhorn, Gemmi). Cette paroi de rochers sombres cachait donc une partie considérable du ciel; or, en visant sur cet espace, les couches d'air interposées entre la montagne et moi, et qui ne recevaient pas de rayons solaires directs, produisaient des phénomènes de polarisation analogues à ceux que l'on aurait pu constater si la montagne n'avait pas existé. En d'autres termes, à une faible distance angulaire du point où se trouvait le Soleil, la polarisation n'était pas sensible; mais elle apparaissait de plus en plus à mesure que la ligne de visée s'écartait de la direction du Soleil, le plan de polarisation pour chaque point étant toujours celui qui comprenait la ligne de visée et le Soleil. A 30° de distance angulaire du Soleil, cette polarisation était facilement reconnaissable; elle était plus prononcée à 50°, angle le plus grand auquel on pût atteindre dans les conditions de l'observation.

Du haut d'un sommet culminant (Faulhorn, Rigi), après le coucher ou avant le lever du Soleil, en observant les chaînes de montagnes qui se détachent sur le ciel, et aussi les plaines qui apparaissent au-dessous de l'horizon, on constate une polarisation positive très prononcée dans les directions à angle droit avec le Soleil.

Dans quelques circonstances, on remarque des points neutres et des renversements du plan de polarisation. Ainsi, sur l'Eggishorn (15 septembre 1877), un peu avant le coucher du Soleil, en me plaçant à quelques mètres au-dessous du sommet, à l'est, de manière à être abrité du Soleil, je pouvais voir l'ombre, très noire, de la mon-

([1]) 22 juillet 1874, à 4^h45^m du soir (Hôtel des Alpes).

tagne conique se projeter sur le fond de la vallée. Or en visant sur cette ombre, c'est-à-dire approximativement dans la direction du point antisolaire, j'ai observé très nettement une polarisation négative correspondant à des vibrations presque verticales. Le point neutre se trouvait sur le ciel près de l'horizon; au-dessus la polarisation était positive et, par conséquent, opposée à celle que l'on observait dans la masse ombrée. Ce résultat est tout à fait analogue à ce que l'on observe en plaine sur la lumière du ciel, quelques moments après le coucher du Soleil.

Dans les cas dont nous avons parlé jusqu'ici, la diffusion s'opère toujours sur une grande masse d'air; mais on peut obtenir aussi les mêmes résultats avec une masse plus diffusante et moins volumineuse. C'est ce qui arrive souvent lorsque des fumées bleuâtres s'échappent des cheminées d'un village. On peut même prendre comme corps diffusant une lame de verre ou de métal recouverte de noir de fumée [1], placée horizontalement sur un support quelconque, en plein air dans un endroit découvert, et en opérant soit après le coucher du Soleil, soit avant, mais en ayant soin de mettre la plaque enfumée à l'ombre d'un écran. On reconnaît ainsi, en observant dans différentes directions, que la polarisation de la lumière diffusée par le noir de fumée est toujours soumise aux règles que nous avons exposées.

Cette dernière expérience est de nature à soulever la question de savoir si la cause des phénomènes que nous

---

[1] J'ai fait connaître antérieurement la presque identité des phénomènes de diffusion produits par le noir de fumée et par les gaz chargés de particules en suspension. [Voir *Archives des Sciences physiques et naturelles;* novembre 1873, t. XLVIII, p. 237, et juillet 1874, t. L, p. 247; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 4 mai 1874, note de la page 1301; voir aussi le Mémoire de Lallemand *Sur l'illumination des corps opaques* (*Comptes rendus* du 4 mai 1874).]



avons décrits réside bien dans l'action des masses atmosphériques interposées entre l'observateur et le fond sur lequel il vise, et si l'on ne doit pas plutôt la chercher dans la diffusion produite sur les objets qui composent le fond lui-même.

Je reconnais que, dans un grand nombre de cas, la diffusion exercée par les corps solides sur lesquels on dirige les regards contribue en une certaine mesure à la production des phénomènes de polarisation ; mais j'estime que la cause prépondérante et générale est la diffusion par l'atmosphère. La preuve en est que la polarisation est habituellement d'autant plus prononcée que l'épaisseur d'air interposé est plus grande ; quand celle-ci ne dépasse pas 50^{m}, les franges que donne le polariscope sont ordinairement très faibles, souvent insensibles. En effet, il n'y a qu'un petit nombre de corps qui puissent être comparés au noir de fumée pour leurs propriétés diffusantes ; ce n'est que la lumière diffusée superficiellement par les corps solides qui est polarisée ; celle qui a subi une diffusion intérieure ne présente pas ce caractère. Ce ne sont donc que les corps noirs et mats qui peuvent produire ce phénomène avec quelque énergie. Quelquefois des rochers noircis par les intempéries donnent un effet sensible à petite distance et jusqu'à un certain point analogue à celui du noir de fumée ; mais les végétaux, le sable, la terre, les pierres et les roches de couleur claire ne sont pas dans le même cas. Par conséquent, ce n'est qu'à grande distance, par l'interposition d'une masse d'air profonde, que le phénomène devient général.

Les lois de la diffusion par le noir de fumée sont d'ailleurs presque identiques à celles de la diffusion par un milieu transparent tenant des poussières impalpables en suspension. La théorie du phénomène doit donc être la même dans les deux cas, et nous allons chercher à l'établir.

II.

Nous avons admis que ce sont des particules extrêmement ténues flottant dans l'air qui causent la diffusion des rayons solaires et la polarisation. Cette hypothèse revient à considérer la diffusion atmosphérique comme un cas particulier de l'illumination des corps transparents.

D'après les recherches de M. Tyndall ([1]), celles de Lallemand ([2]) et les miennes ([3]), les lois de ce dernier phénomène peuvent se résumer en disant que les choses se passent comme si, sous l'influence de la lumière, les particules diffusantes devenaient des centres de mouvement vibratoire identique à celui des atomes d'éther dans l'onde incidente.

Il résulte de là qu'une particule recevant, par exemple, un rayon horizontal de lumière polarisée dans un plan horizontal se comporte comme si elle se mettait à vibrer dans une direction verticale; elle envoie donc de la lumière autour d'elle. Suivant toutes les directions comprises dans le plan horizontal passant par la particule, les vibrations de la lumière ainsi diffusée sont verticales, de sorte que chacun de ces rayons divergents est polarisé dans un plan horizontal, comme le faisceau incident. L'intensité de ces rayons horizontaux est la même quelle que soit la direction; toutefois les rayons diffusés, formant un très

---

([1]) *Loc. cit.*

([2]) *Comptes rendus de l'Académie*, t. LXIX, 1869; t. LXXV, 1872; t. LXXVII, 1873. *Annales de Chimie*, t. XXII, p. 200; 1871. Lallemand expliquait les phénomènes d'illumination des corps transparents d'une manière très différente de celle que j'ai adoptée; mais cette divergence d'opinion n'a pas ici d'importance et ne peut modifier les faits expérimentaux. Les mesures photométriques de Lallemand présentent un grand intérêt pour le sujet qui nous occupe.

([3]) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XXXVII, p. 129, 1870; t. XLVIII, p. 231, 1873; t. L, p. 243, 1874.

grand angle avec le faisceau incident, font exception et prennent une intensité notablement plus grande; cela provient peut-être de ce que les particules ne sont pas suffisamment ténues et qu'il se mélange un peu de réflexion spéculaire à la diffusion; en d'autres termes, l'égalité d'intensité suivant toutes les directions comprises dans le plan de polarisation du rayon incident serait une *loi limite,* se vérifiant d'autant mieux que les corpuscules diffusants seraient plus petits. Sauf mention contraire, nous supposerons dans la suite l'exactitude de cette loi.

En dehors du plan de polarisation, c'est-à-dire dans les directions qui ne sont pas horizontales, l'intensité des rayons est plus faible et dépend de leur inclinaison. Elle est nulle suivant la verticale passant par la particule diffusante, parce que les vibrations sont dirigées dans le sens même de cette ligne et ne peuvent se propager. Dans une direction inclinée, la vibration verticale, qui tend à se propager, se partage en deux composantes, l'une suivant cette direction même, l'autre perpendiculairement; la première de ces composantes s'annule, l'autre se propage en donnant lieu à un rayon polarisé dont les vibrations sont comprises dans le plan vertical qui contient ce rayon.

Les mêmes principes permettent de déterminer ce qui se passe quels que soient la direction et le plan de polarisation du faisceau incident.

Si la lumière incidente est *naturelle,* on la considérera comme composée de deux rayons polarisés à angle droit dont on examinera séparément l'action.

On arrive ainsi à se rendre facilement compte de la polarisation de la lumière du ciel, dans ses traits principaux et en ce qui concerne la diffusion de premier ordre.

Une conséquence importante de cette théorie, c'est

que, au contraire de ce qui a lieu pour la réflexion spéculaire, la diffusion ne dépend pas de la direction de propagation de l'onde incidente, mais seulement de la direction des vibrations mêmes et de leur amplitude. En d'autres termes, des particules enverront, suivant une ligne de visée déterminée, une lumière d'intensité et de polarisation constantes, quelle que soit la direction du faisceau qui les éclaire, pourvu que les vibrations incidentes restent parallèles et de même amplitude. Citons-en quelques exemples.

a. Un faisceau de lumière horizontal, polarisé dans un plan horizontal, quel que soit le point de l'horizon dont il émane, produit toujours le même effet suivant la même ligne de visée quelle qu'elle soit.

b. Deux rayons de lumière de même direction, mais de sens opposé, polarisés l'un et l'autre dans le même plan, produisent tous deux le même effet en se diffusant. Il en sera de même de deux rayons de lumière naturelle opposés, puisqu'on peut les décomposer chacun en deux rayons polarisés à angle droit.

c. Supposons une particule diffusante recevant des rayons de lumière de toutes les directions comprises dans un plan qui la contienne (comme si elle était éclairée par un anneau dont elle occuperait le centre), tous ces rayons étant polarisés de manière que leurs vibrations soient comprises dans ce même plan. Cette particule, dans la diffusion qu'elle exerce en tous sens, se comportera de la même manière que si elle recevait un rayon de lumière naturelle suivant la direction normale à ce même plan.

Arrivons maintenant à l'explication des phénomènes de polarisation de la lumière émanant d'une *masse ombrée*.

Supposons le temps serein et l'observateur placé dans

une plaine, c'est-à-dire sur un terrain d'où l'hémisphère céleste est entièrement visible. Immédiatement après le coucher du Soleil, la masse ombrée composée des couches d'air voisines du sol n'est plus éclairée que par la lumière émanant des couches supérieures de l'atmosphère qui reçoivent encore les rayons directs du Soleil, et cette lumière diffuse subit sur la masse ombrée une seconde diffusion dont il faut rechercher les résultats.

Examinons d'abord l'effet de la lumière émanant des points du firmament situés sur un grand cercle (presque vertical) perpendiculaire à la direction du Soleil. Tous ces points envoient à la masse ombrée de la lumière polarisée dont les vibrations sont comprises dans le plan du grand cercle, mais qui ont d'ailleurs toutes les directions possibles : celles qui viennent du zénith sont horizontales, celles qui viennent de l'horizon sont verticales, les autres sont inclinées suivant tous les angles intermédiaires. D'après ce que nous avons dit (exemple *c*), l'effet de l'ensemble de ce demi-grand cercle céleste doit être identique à celui que produirait une onde de lumière naturelle provenant du point où se trouve le Soleil.

En second lieu, les points du firmament très voisins du Soleil qui vient de disparaître, ou très voisins du point antisolaire, envoient à la masse ombrée de la lumière qui n'est pas sensiblement polarisée; l'effet de cette lumière naturelle (exemple *b*) concorde donc avec celui du demi-grand cercle que nous avons déterminé en premier lieu.

Quant aux autres points du firmament, ceux qui sont dans une direction faisant avec celle du Soleil un angle intermédiaire entre 0° et 90°, ou entre 90° et 180°, on peut préjuger qu'ils doivent aussi produire un effet concordant, en partie tout au moins. C'est, d'ailleurs, ce que nous démontrerons tout à l'heure.

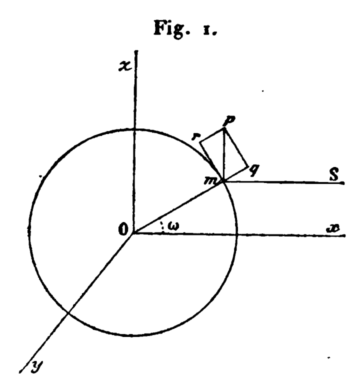
Telle est, en principe, l'explication du phénomène qui

nous occupe; mais il convient de donner plus de précision à cette théorie.

Pour faciliter le calcul, nous admettrons des conditions qui sont loin de se présenter dans la nature, mais qui nous permettront de traiter le sujet d'une manière assez générale, quitte à voir ensuite dans quel sens les résultats doivent être modifiés suivant les circonstances.

Supposons une atmosphère gazeuse indéfinie, tenant en suspension des particules hétérogènes très ténues et partout également réparties. Supposons cette atmosphère éclairée par le Soleil et cherchons quelle sera la nature de la lumière qu'une de ces particules située en O (*fig.* 1)

Fig. 1.



recevra par diffusion de toutes les autres particules, indépendamment de l'action du rayon solaire qui l'atteint elle-même; en d'autres termes, supposons qu'elle soit à l'ombre d'un très petit écran.

Plaçons l'origine en O, choisissons pour axe des x la ligne qui joint l'origine au Soleil, puis prenons deux autres axes rectangulaires quelconques Oy et Oz.

Considérons une ligne mO dans le plan des zx. Sur cette ligne se trouvent un certain nombre de particules

diffusantes qui toutes reçoivent de la lumière solaire et en diffusent une petite partie, suivant la direction mO. Il est évident que toutes ces particules enverront ainsi à O des rayons diffusés de même nature, c'est-à-dire polarisés totalement ou partiellement de la même manière. Nous pourrons donc remplacer ces particules plus ou moins nombreuses par une seule particule ou centre de vibrations fictif, situé à une distance de O égale à l'unité, et animé d'un mouvement vibratoire produisant sur O le même effet que la résultante de toutes les particules situées réellement sur mO. En faisant le même remplacement pour toute direction autre que mO, nous arrivons à admettre que tout le mouvement vibratoire se trouve concentré sur la surface d'une sphère de rayon 1 et ayant son centre en O.

Soit donc m une de ces particules, ou centre de vibrations fictif, situé dans le plan des zx, Om étant égal à 1. Appelons ω l'angle mOx que cette dernière ligne fait avec l'axe des x.

m reçoit du Soleil un rayon de lumière naturelle se propageant suivant la direction Sm parallèle à l'axe des x; décomposons-le en deux rayons polarisés, l'un dans le plan des zx (vibrations rectilignes tangentes à la sphère), l'autre dans un plan parallèle à celui des xy (vibrations parallèles à l'axe des z). Recherchons séparément l'action de ces deux rayons d'après les lois que nous avons admises plus haut.

Le rayon polarisé dans le plan des zx se diffuse également dans toutes les directions comprises dans ce plan; l'amplitude du mouvement vibratoire envoyé en O sera donc indépendant de la valeur de l'angle ω, et s'exprimera par une constante l. Sous l'influence de cette première composante, O prendra un mouvement vibratoire rectiligne suivant l'axe des y.

En second lieu, le rayon polarisé dans un plan paral-

lèle aux xy est composé de vibrations dont nous pouvons représenter la direction et l'amplitude par mp. En se diffusant dans la direction de O, la vibration se partage en deux composantes : l'une, mq, qui n'exerce pas d'action sur le point O, puisqu'elle a la direction du rayon mO; l'autre, $mr = mp \cos\omega$, qui envoie au point O un mouvement vibratoire d'amplitude $l \cos\omega$ et de direction parallèle à mr. Nous pouvons décomposer ce mouvement en deux autres, l'un suivant Oz avec une amplitude $l \cos^2\omega$, l'autre suivant Ox avec une amplitude $l \sin\omega \cos\omega$.

En résumé, l'action exercée par la particule m est la même que celle que produiraient trois rayons tombant directement sur O : l'un suivant xO, polarisé dans le plan des zx, d'une amplitude de vibration exprimée par l et d'une intensité l^2; le second aussi suivant xO, mais polarisé dans le plan yx, d'une amplitude vibratoire $l \cos^2\omega$ et d'une intensité $l^2 \cos^4\omega$; le troisième suivant zO, polarisé dans le plan des yz, d'une amplitude vibratoire $l \sin\omega \cos\omega$ et d'une intensité $l^2 \sin^2\omega \cos^2\omega$.

Corollaires. — Deux points opposés de la sphère produisent l'un et l'autre le même effet (en supposant toujours que la diffusion est égale suivant toutes les directions contenues dans le plan de polarisation du rayon incident, et en négligeant la perte d'intensité que la lumière subit dans son passage au travers de l'atmosphère).

Deux points de la sphère symétriques de part et d'autre du plan des zy produisent le même effet.

L'action d'une particule diffusante m sur le point O étant ainsi déterminée, passons à l'action d'un élément de la surface de la sphère. Divisons toute cette surface de la sphère en fuseaux égaux et très étroits, en faisant passer n grands cercles ayant tous l'axe des x comme diamètre, n étant un nombre très grand. Celui de ces fuseaux qui comprend le point m se décompose en éléments ayant pour

surface $\frac{2\pi}{n}\sin\omega d\omega$, en prenant ω pour variable indépendante; et celui de ces éléments qui contient le point m produira sur O un mouvement vibratoire identique, à l'intensité près, à celui que produit la seule particule m. Donc, pour avoir l'intensité des trois composantes de l'action de cet élément sur O, il suffit de multiplier les valeurs des trois composantes obtenues pour m par le nombre de particules diffusantes que contient l'élément, soit par $a\frac{2\pi}{n}\sin\omega\, d\omega$, en représentant par a le nombre de corpuscules diffusants, ou centres de vibrations fictifs, contenus dans l'unité de surface sur la sphère. Nous aurons donc, en appelant di_1, di_2 et di_3 l'intensité de ces trois composantes :

Suivant l'axe des y........ $di_1 = l^2 a \frac{2\pi}{n}\sin\omega\, d\omega$

» » z........ $di_2 = l^2 \cos^4\omega\, a\frac{2\pi}{n}\sin\omega\, d\omega$

» » x........ $di_3 = l^2 \sin^2\omega\cos^2\omega\, a\frac{2\pi}{n}\sin\omega\, d\omega$.

De là

$$i_1 = \frac{2\pi a l^2}{n}\int \sin\omega\, d\omega = -\frac{2\pi a l^2}{n}\cos\omega + C,$$

$$i_2 = \frac{2\pi a l^2}{n}\int \sin\omega\cos^4\omega\, d\omega = -\frac{2\pi a l^2}{n}\frac{\cos^5\omega}{5} + C,$$

$$i_3 = \frac{2\pi a l^2}{n}\int \sin^3\omega\cos^2\omega\, d\omega = -\frac{2\pi a l^2}{n}\left(\frac{1}{3}\cos^3\omega - \frac{1}{5}\cos^5\omega\right) + C$$

En prenant les intégrales entre $\omega = 0$ et $\omega = 180^\circ$, on obtient pour l'action du fuseau entier les valeurs suivantes des trois composantes :

$$i_1 = \frac{4\pi a l^2}{n},$$

$$i_2 = \frac{4\pi a l^2}{n} \times \frac{1}{5},$$

$$i_3 = \frac{4\pi a l^2}{n} \times \frac{2}{15}.$$

On voit que ces intensités sont dans les rapports

$$i_1 : i_2 : i_3 :: 15 : 3 : 2.$$

Nous avons ainsi déterminé l'action du fuseau élémentaire qui coïncide avec le plan des zx. Il est évident que pour tous les autres fuseaux nous trouverions la même valeur absolue des trois composantes, mais avec un changement de direction de deux d'entre elles. Les composantes i_1 et i_2, au lieu d'être dirigées l'une suivant l'axe des y, l'autre suivant l'axe des z, seront l'une perpendiculaire, l'autre parallèle au plan du fuseau élémentaire considéré; mais elles seront toujours contenues dans le plan des zy. Ainsi, en passant d'un fuseau au fuseau voisin, nous faisons en même temps tourner ces deux composantes, de sorte que, pour la série des n fuseaux élémentaires, elles auront tourné de 360°. Cela revient à dire que, pour l'ensemble de la sphère, l'effet résultant de chacune de ces composantes équivaut à un rayon de lumière *naturelle*, dirigé suivant xO; ces deux rayons ajoutent leur effet l'un à l'autre, et (puisqu'il y a n fuseaux) leur intensité sera $4\pi al^2$ pour le premier, $4\pi al^2 \times \frac{1}{5}$ pour le second, ensemble $4\pi al^2 \times \frac{6}{5}$.

Nous pouvons considérer ce rayon naturel d'intensité $4\pi al^2 \times \frac{6}{5}$ comme formé de deux rayons polarisés à angle droit : on aura alors pour l'intensité des deux composantes :

Suivant l'axe des y........ $I_1 = 4\pi al^2 \times \frac{3}{5}$

» » z........ $I_2 = 4\pi al^2 \times \frac{3}{5}$

Quant à la troisième composante élémentaire i^3, elle reste constamment dirigée suivant l'axe des x pour chaque fuseau ; l'intensité pour l'ensemble de la sphère sera donc :

Suivant l'axe des x......... $I_3 = 4\pi al^2 \times \frac{2}{15}$

soit le $\frac{1}{9}$ de l'intensité du rayon de lumière naturelle qui prédomine ainsi beaucoup.

En résumé, l'action que la lumière diffusée par l'ensemble de la sphère exerce sur le point O, ou sur tout autre point de la masse ombrée supposée peu étendue, est identique à l'action que produiraient un faisceau de lumière naturelle venant directement du Soleil, plus un faisceau beaucoup moins intense, contenu et polarisé dans le plan perpendiculaire à la direction du Soleil. Donc, même dans les conditions idéales que nous avons supposées, les phénomènes de polarisation de la masse ombrée se produiraient à peu près tels que nous les avons décrits.

Une autre conséquence conforme aux faits observés, c'est que, toujours dans ces conditions idéales, si la masse entière de l'atmosphère est exposée au soleil, on n'observera une polarisation complète dans aucune direction, parce que la seconde diffusion introduit constamment une certaine proportion de lumière naturelle. Le maximum de polarisation se manifeste toujours lorsque la ligne de visée est perpendiculaire à la direction du Soleil, mais la composante parallèle à l'axe des x, dont nous venons de reconnaître l'existence, neutralise en petite partie l'effet des composantes parallèles au plan des zy provenant de première et de seconde diffusion.

Comme nous l'avons dit, les conditions que nous avons admises pour le calcul s'éloignent en plusieurs points de celles qui se présentent dans la nature. Examinons ces différences et recherchons quels en sont les résultats.

1° Dans la plaine ou dans une vallée très ouverte, les phénomènes de polarisation de la masse ombrée s'observent généralement au moment du coucher du Soleil, sur les couches intérieures de l'atmosphère qui ne reçoivent

plus de rayons directs. Ce n'est donc pas la sphère entière qui agit sur la masse ombrée, c'est seulement l'hémisphère céleste supérieur, situé au-dessus de l'horizon. Mais, à l'intensité près, cela ne change rien au résultat ; en effet, nous avons vu que deux points opposés sur la sphère exercent l'un et l'autre la même action ; il s'ensuit nécessairement que les deux hémisphères doivent l'un et l'autre produire un effet identique. L'intensité de chaque composante est seulement réduite de moitié, l'hémisphère inférieur se trouvant masqué.

Lorsque l'hémisphère n'est pas entièrement visible et que des montagnes en cachent une partie, les résultats peuvent être altérés ; cependant un examen attentif fait reconnaître que les cas où le phénomène serait modifié d'une manière importante sont en réalité exceptionnels.

Quand le Soleil se couche derrière une chaîne de montagnes de direction perpendiculaire à celle des rayons solaires, il est facile de voir que les rapports d'intensité des composantes sont à peine changés. Il en est habituellement de même lorsque les portions visibles du ciel sont à peu près symétriques à droite et à gauche du plan vertical passant par le Soleil. La polarisation ne peut être renversée que dans le cas d'une vallée ou d'une gorge extraordinairement encaissée, le ciel étant visible seulement près du zénith, et, dans ces conditions, la masse ombrée est rarement d'une puissance suffisante pour que la buée de diffusion soit sensible.

2° Nous avons supposé qu'une particule *m*, recevant un rayon polarisé, diffuse également la lumière dans toutes les directions comprises dans le plan de polarisation du rayon incident. Mais cette loi, admissible peut-être comme loi limite dans le cas de particules excessivement ténues, est loin de se vérifier pour l'atmosphère. La clarté du ciel est notoirement beaucoup plus grande dans le voisi-

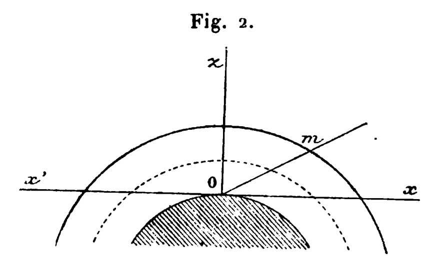
nage du Soleil, c'est-à-dire pour les petites valeurs de l'angle ω (*fig.* 1).

Cette divergence entre les conditions réelles et celles du calcul ne fausse pas néanmoins la conclusion principale, parce que la distribution de la lumière est symétrique autour de l'axe des x. L'effet produit doit toujours être le même que celui d'un rayon de lumière naturelle arrivant au point O suivant la direction du Soleil xO, joint à un rayon de lumière suivant zO polarisé dans le plan des zy. Seulement, le rapport des intensités de ces deux rayons doit être un peu modifié : l'intensité des composantes vibratoires parallèles à l'axe des x devient en général proportionnellement plus faible.

3° Nous avons implicitement admis que l'intensité de la lumière n'est pas affaiblie par son passage au travers de l'atmosphère, en sorte que l'effet de la demi-sphère située à l'opposite du Soleil serait le même que celui de la demi-sphère antérieure. Cette condition n'est évidemment pas remplie. Mais ici encore la distribution de la lumière est symétrique autour de l'axe des x et le résultat n'est pas sensiblement modifié.

4° La masse ombrée contiguë à la Terre n'a pas au-dessus d'elle une atmosphère sphérique, dont elle occuperait

Fig. 2.



le centre, mais bien une calotte sphérique (*fig.* 2). Si donc nous considérons le point O, les rayons vecteurs tels que

Oz, Om, Ox, n'auront pas tous la même longueur, et même en supposant une égale répartition des particules diffusantes, on ne peut pas admettre que leur nombre soit le même sur chaque rayon vecteur. On ne peut donc plus considérer le coefficient a comme constant. Il y a plus : il est certain que les particules diffusantes sont plus abondantes dans les couches atmosphériques inférieures qui sont celles dans lesquelles les rayons vecteurs voisins de l'horizontale font le plus grand trajet, comme on le voit dans la figure. Par suite, il faut admettre que la proportion de lumière diffuse arrivant au point O va en augmentant à partir du zénith jusqu'à l'horizon.

Il n'est pas possible d'apprécier exactement par le calcul l'effet résultant, car on ne connaît pas la loi de décroissance du nombre des particules avec l'altitude (loi qui, d'ailleurs, varie évidemment d'un jour à l'autre). Mais on peut approximativement se rendre compte de l'action qui se produit en admettant qu'elle est la somme de l'effet de l'hémisphère, que nous connaissons déjà, et de l'effet d'un anneau situé dans le plan de l'horizon (1).

Dans le cas simple où le Soleil est à l'horizon, pour déterminer l'intensité des trois composantes envoyées au point O par cet anneau, nous raisonnerons comme nous l'avons déjà fait en calculant l'action de la sphère entière. Nous prendrons toujours pour variable indépendante l'angle ω que l'axe des x forme avec un rayon joignant le point O et un point de l'anneau (*fig.* 1). Tous les éléments de surface de l'anneau seront égaux et nous les représenterons par $b\,d\omega$, b étant un coefficient constant. En remarquant que le plan de l'anneau coïncide avec celui des xy supposé horizontal, et en désignant par i'_1,

(1) On trouvera dans l'Appendice à ce Mémoire un calcul plus complet que celui que nous présentons ici.

i'_2 et i'_3 les intensités des trois composantes du mouvement vibratoire, nous aurons :

$$\begin{array}{lll} \text{Suivant l'axe des } y\ldots\ldots & di'_1 = bl^2 \cos^4\omega\, d\omega, \\ \quad » \quad » \quad z\ldots\ldots & di'_2 = bl^2\, d\omega, \\ \quad » \quad » \quad x\ldots\ldots & di'_3 = bl^2 \sin^2\omega \cos^2\omega\, d\omega; \end{array}$$

d'où

$$i'_1 = bl^2 \int \cos^4\omega\, d\omega = bl^2\left(\tfrac{1}{4}\sin\omega\cos^3\omega + \tfrac{3}{8}\sin\omega\cos\omega + \tfrac{3}{8}\omega\right) + \mathrm{C}$$

$$i'_2 = bl^2 \int d\omega = bl^2\omega + \mathrm{C}$$

$$i'_3 = bl^2 \int \sin^2\omega\cos^2\omega\, d\omega$$

$$= bl^2\left(\tfrac{1}{8}\sin^3\omega\cos\omega - \tfrac{1}{8}\sin\omega\cos^3\omega + \tfrac{1}{8}\omega\right) + \mathrm{C}.$$

En prenant les intégrales entre $\omega = 0$ et $\omega = 360°$, on obtient pour l'anneau entier :

$$\begin{array}{lll} \text{Suivant l'axe des } y\ldots\ldots & i'_1 = 2\pi bl^2 \times \tfrac{3}{8}, \\ \quad » \quad » \quad z\ldots\ldots & i'_2 = 2\pi bl^2, \\ \quad » \quad » \quad x\ldots\ldots & i'_3 = 2\pi bl^2 \times \tfrac{1}{8}. \end{array}$$

Ainsi les vibrations verticales sont prédominantes.

L'action de l'anneau sur le point O supposé dans la masse ombrée est donc déterminée, et vient se superposer à l'action de l'hémisphère.

Si l'on vise cette masse ombrée dans une direction horizontale perpendiculaire à celle du Soleil, c'est-à-dire suivant l'axe des y, on obtiendra le maximum de polarisation de la part de l'anneau aussi bien que de la part de l'hémisphère.

Si la ligne de visée est parallèle à l'axe des x, c'est-à-dire si l'on vise le point antisolaire, l'action de l'hémisphère ne donne lieu qu'à de la lumière naturelle ; mais l'anneau produit de la lumière polarisée dans le plan horizontal. Ce résultat de la théorie est bien d'accord avec les faits : on sait que, immédiatement après le coucher du Soleil, on trouve partout à l'horizon de la lumière polarisée dans le plan horizontal.

Points neutres. — Le même calcul approximatif, en

expliquant pourquoi, au coucher du Soleil, on trouve près du Soleil ou à son opposite de la lumière polarisée dans un plan horizontal, rend aussi compte de l'existence des points neutres observés par Arago, Babinet et Brewster. En effet, suivant le raisonnement de Brewster, sur le grand cercle vertical qui passe par le Soleil, on trouve de la lumière polarisée dans ce plan vertical; la polarisation va en diminuant à mesure que l'on s'écarte du zénith; si donc il y a de la polarisation dans un plan horizontal sur le même grand cercle près de l'horizon, il doit nécessairement se trouver à une certaine hauteur un point où ces deux polarisations de sens contraire se compensent, c'est-à-dire un point neutre (points neutres d'Arago et de Babinet). Quant au point neutre de Brewster, situé au-dessous du Soleil avant son coucher, et si rarement visible, l'explication est la même, seulement la direction des rayons solaires s'écarte notablement de l'horizontale, ce qui doit modifier un peu les rapports d'intensité des composantes sans en changer le sens.

La distance des points neutres au Soleil, ou au point antisolaire, doit varier suivant les circonstances météorologiques et croître avec l'intensité lumineuse près de l'horizon. Il y aurait, à ce propos, d'intéressantes observations à faire en déterminant le rapport de l'éclat du ciel à l'horizon et au zénith, et en mesurant en même temps la hauteur des points neutres.

Cette théorie des points neutres se rapproche de celle que Lallemand en a donnée ([1]), sans qu'il y ait identité complète. En particulier, si je ne fais erreur, Lallemand considérait comme *naturelle* la lumière envoyée par la masse atmosphérique voisine de l'horizon, tandis que j'ai supposé qu'elle est partiellement polarisée, ce qui me

---

([1]) *Comptes rendus de l'Academie*, 1872, t. LXXV, p. 707.

paraît plus conforme aux faits [1]. Je suis loin toutefois de contester que les phénomènes de polarisation ne soient moins complets dans les couches inférieures de l'atmosphère qui contiennent des poussières relativement grossières ; puis, près de l'horizon, il apparaît souvent des nuages ; enfin, la terre elle-même envoie de la lumière. Ce sont là autant de causes de perturbation qui doivent augmenter la proportion de lumière naturelle.

M. Henri Becquerel [2] a reconnu par des observations très précises que c'est seulement dans certaines directions déterminées que le plan de polarisation de la lumière du ciel coïncide rigoureusement avec le plan comprenant la ligne de visée et le Soleil. Dans les autres directions il se produit une perturbation qui me paraît pouvoir s'expliquer à l'aide de la théorie que je viens d'exposer, si l'on tient compte de la plus grande épaisseur atmosphérique suivant des directions rapprochées de l'horizon. Mais je ne me suis pas spécialement occupé de ce sujet, qui exigerait des calculs assez complexes. M. Becquerel avait d'ailleurs expressément indiqué les réflexions multiples comme l'une des causes principales de ces déviations du plan de polarisation.

---

(1) Si l'anneau que nous avons supposé dans le calcul précédent envoyait de la lumière naturelle au lieu de lumière polarisée par diffusion, les composantes deviendraient :

Suivant l'axe des y...... $i'_1 = bl^2 \int_0^{2\pi} \cos^2\omega\, d\omega = \pi b l^2,$

» » z...... $i'_2 = bl^2 \int_0^{2\pi} d\omega = 2\pi b l^2,$

» » x...... $i'_3 = bl^2 \int_0^{2\pi} \sin^2\omega\, d\omega = \pi b l^2.$

La prédominance des vibrations verticales serait atténuée, quoique encore très sensible.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, p. 90 ; 1880.

III.

Dans les régions du ciel qui sont voilées de nuages, les phénomènes de polarisation se manifestent en partie et avec certaines altérations.

Il y a lieu de distinguer l'effet du nuage lui-même, considéré comme corps diffusant, et l'effet de l'air interposé entre l'observateur et le nuage. Cette dernière action se produit généralement, et, au premier abord, il semble qu'elle suffise, dans le plus grand nombre de cas, à expliquer la polarisation qui se manifeste; en d'autres termes, lorsqu'on vise au polariscope sur des nuages clairsemés dans le firmament, on observe le plus souvent une polarisation de même sens, mais notablement plus faible, que celles des parties bleues du ciel qui sont contiguës. On est donc tenté d'admettre que la lumière émanant du nuage même est naturelle et que les traces de polarisation observées proviennent de l'air interposé.

Il est cependant loin d'en être constamment ainsi. La lumière qui a traversé un nuage assez épais pour que tout rayon direct soit intercepté est, je crois, toujours naturelle; mais, s'il s'agit de la lumière réfléchie ou diffusée à la surface d'un nuage, on observe des phénomènes de polarisation. Rappelons d'abord quels sont les résultats donnés par les expériences de laboratoire.

Lorsque dans une salle obscure on fait tomber un faisceau de lumière solaire ou électrique sur des vapeurs d'eau condensée, on obtient des signes de polarisation très positifs, mais différents de ceux que l'on obtient avec des fumées formées de particules très ténues. C'est ce que M. Tyndall a reconnu et ce que j'ai eu l'occasion de vérifier. Si l'on vise la vapeur d'eau condensée suivant une direction perpendiculaire au faisceau de lumière, on observe une polarisation peu prononcée dans un plan per-

pendiculaire au plan de vision ([1]), donc en sens contraire des fumées. Pour un angle de vision inférieur à 90°, cette polarisation négative diminue successivement : on trouve un point neutre à 70° ; puis, pour des angles de 65° et au-dessous, la polarisation reparaît en sens contraire, c'est-à-dire dans le plan de vision ; elle est très énergique à 45° environ et va ensuite en diminuant. Ces chiffres d'ailleurs ne paraissent pas très constants et dépendent de l'abondance des vésicules, de leur grosseur et de quelques autres circonstances.

Avec de l'eau finement pulvérisée par projection, sous forte pression, d'un mince jet d'eau contre un corps solide, j'ai observé des faits du même genre, mais non pas identiques. Pour un angle de vision de 100°, on observe un point neutre ; à 90°, la polarisation est positive, mais faible ; elle augmente quand l'angle diminue ; elle est forte dans une position correspondant approximativement aux deux arcs-en-ciel qui, dans ces conditions d'extrême petitesse des gouttelettes d'eau, ne se manifestent que par deux maxima de lumière blanchâtre entre lesquels on observe une coloration rouge.

Ainsi, soit avec la vapeur condensée, soit avec l'eau divisée mécaniquement, les résultats sont tout autres qu'avec les fumées ([2]).

Peut-on de ces expériences de laboratoire conclure à ce qui doit se produire sur les nuages ? Certainement pas d'une manière absolue. Les nuages sont trop opaques,

---

([1]) Le *plan de vision* comprend le faisceau de lumière et la ligne de visée ; l'*angle de vision* est formé par le faisceau lumineux arrivant sur le point observé et la ligne de visée.

([2]) D'après une observation bien connue de J. Forbes, les vapeurs, au commencement de leur condensation, lorsque le nuage est, pour ainsi dire, à l'état naissant, présentent des propriétés beaucoup plus voisines de celles des fumées.

leur volume est trop grand et les particules qui les composent sont trop abondantes pour qu'il soit permis d'établir une assimilation avec les conditions d'expériences faites en petit.

Il convient donc de recourir à l'observation directe pour se rendre compte de ce qui se passe, et les circonstances les plus favorables sont celles où l'on se trouve au-dessus des nuages. Il arrive assez fréquemment, surtout en automne et en hiver, qu'une couche de nuages remplit toute la plaine et les vallées comme une mer horizontale, au-dessus de laquelle les montagnes émergent dans une atmosphère sereine. On peut alors, du haut de ces montagnes, faire des observations sur la surface des nuages directement et uniformément éclairée par le Soleil. Si l'observateur est placé sur une éminence escarpée, il peut voir sa propre ombre se projeter sur le nuage; on sait qu'elle apparaît alors entourée d'une gloire lumineuse. On peut donc étudier la polarisation à partir du point antisolaire et pour de très petits angles de vision; puis, en visant dans tous les azimuts, on obtient des angles de vision de plus en plus grands, jusqu'à une limite dépendant de l'étendue des nuages du côté du Soleil et de la hauteur de ce dernier au-dessus de l'horizon.

J'ai eu souvent l'occasion d'observer dans ces conditions, sans pouvoir cependant faire une étude complète, des phénomènes de polarisation très complexes qui se produisent. Voici, en résumé, les résultats que j'ai obtenus.

Au point antisolaire, où tombe l'ombre de la tête de l'observateur, la polarisation est sensiblement nulle. En s'écartant un peu de ce point, on trouve des signes d'une polarisation *positive* assez forte dans un petit cercle de 2° à 3° de rayon, qui est ordinairement limité par l'auréole

brillante. En d'autres termes, pour tout point situé à l'intérieur de l'auréole, le plan de polarisation passe par ce point et le point antisolaire ; il coïncide ainsi avec le plan de vision.

L'auréole elle-même n'est pas polarisée et coïncide approximativement avec un cercle neutre.

En dehors de ce cercle, la polarisation reparaît assez fortement, mais elle est *négative* et perpendiculaire au plan de vision, c'est-à-dire que pour chaque point le plan de polarisation est perpendiculaire au rayon prolongé du cercle de l'auréole.

Les couronnes colorées qui se manifestent quelquefois autour du point antisolaire, en se superposant à l'auréole dont il vient d'être question, participent à la polarisation de la région où elles se trouvent; elles sont donc polarisées négativement ou positivement, suivant que leur diamètre est plus ou moins grand. Dans trois cas où j'ai eu l'occasion de voir ce phénomène, j'ai distingué deux couronnes : le rouge de la plus grande, qui avait environ 5° de rayon, était polarisé négativement, tandis que le rouge de la couronne intérieure était polarisé positivement; entre les deux on voyait l'auréole bleuâtre qui était neutre.

A une distance plus grande encore, on remarque un nouvel anneau neutre qui ne se distingue que par l'absence de polarisation et non pas par une différence de coloration ou d'intensité lumineuse. Cet anneau, ou plutôt ce demi-anneau, car sa partie intérieure tombe dans l'ombre de la montagne, n'est pas toujours circulaire. Lorsque la couche de nuages est horizontale, il est elliptique; j'ai évalué à 20° son demi grand axe, situé dans la verticale passant par le point antisolaire, et à 12° ou 13° son demi petit axe horizontal (hauteur du ⊙ au-dessus de l'horizon : 24°30′ environ). Dans une observation où le nuage

n'était pas en nappe horizontale, mais s'élevait contre les flancs de la montagne, de l'autre côté de la vallée (Creux de Monnetier), de sorte que les rayons solaires tombaient à peu près normalement à sa surface, l'anneau m'a paru sensiblement circulaire et de 20° de rayon.

En dehors de ce second anneau neutre, la polarisation positive reparaît et va en croissant jusqu'à une distance de 40° du point antisolaire, c'est-à-dire jusqu'à la position de l'arc-en-ciel blanc, qui est à peu près complètement polarisé, mais qui est rarement visible dans sa partie supérieure (1).

Au delà de l'arc-en-ciel blanc; à droite et à gauche, la polarisation positive va en diminuant; elle est encore sensible pour un angle de vision de 90°, mais on arrive ensuite à une région neutre, puis à une nouvelle région de polarisation négative. Sous un angle de vision de 135° environ, soit à 45° de distance angulaire du Soleil, cette polarisation dans un plan perpendiculaire au plan de vision est très prononcée; en même temps, le nuage est notablement plus éclairant et plus blanc; il semble que l'on voie la portion inférieure d'une sorte d'arc-en-ciel blanc du côté du Soleil.

Je n'ai eu que peu d'occasions d'observer cette zone de polarisation négative du côté du Soleil; il me paraît probable que sa limite et la position de son maximum d'in-

(1) L'arc-en-ciel blanc est entièrement visible lorsque l'observateur, en s'élevant, n'est pas encore complètement sorti du brouillard, ou quand, par hasard, un nuage s'élève de la nappe à l'opposite du Soleil. Sur une couche horizontale de nuages situés au-dessous de l'observateur, il faudrait que la hauteur du Soleil dépassât 40° pour que l'arc fût complet; autrement il se réduit à ses PIEDS DROITS, se manifestant sous l'apparence de deux larges bandes lumineuses. Dans plusieurs observations faites sur le mont Salève, j'ai vu ces bandes s'étendre jusqu'au point où le Jura émergeait de la surface des nuages, c'est-à-dire à une distance de 20^{km} au moins.

tensité doivent varier suivant les circonstances météorologiques.

L'étude de ces phénomènes optiques se manifestant sur la surface des nuages tournés du côté du Soleil mériterait d'être reprise et complétée. Elle est très difficile pour un observateur qui n'est pas établi à poste fixe dans une station à une haute altitude, et qui se trouve rarement dans des conditions favorables. Je me permets de recommander ce sujet d'exploration scientifique aux observatoires de montagnes, dans lesquels on peut profiter de circonstances météorologiques fugitives et arriver plus facilement à des mesures angulaires précises.

Dans les conditions ordinaires, lorsque l'observateur se trouve à un niveau inférieur à celui des nuages, on rencontre plus de difficultés dans les déterminations, parce qu'il n'est pas aisé de juger si les parties que l'on vise sont éclairées directement ou par transmission ; cette difficulté se présente surtout du côté du Soleil.

Généralement, quand on observe au polariscope une partie foncée d'un nuage, par conséquent ne recevant pas les rayons directs du Soleil, on trouve une polarisation très analogue à celle du ciel serein dans la même direction ; ce qui s'explique sans doute par l'action de la masse d'air interposée. Si le nuage est blanc et que, cependant, on ait lieu de croire qu'il doive son éclat à de la lumière transmise, la polarisation est de même sens, mais elle est moins prononcée, ce qui se comprend facilement.

Sous un angle de vision de 90°, les nuages légers semi-transparents, ou de couleur brune, donnent en général lieu à une polarisation positive très prononcée, qui ne doit pas tenir uniquement à la masse d'air interposée, mais

aussi à quelque propriété particulière de ces nuages ([1]).

Dans cette direction à angle droit du Soleil, les nuages épais et blancs ont une légère polarisation positive; je n'ai jamais, jusqu'ici, reconnu un renversement analogue à celui que l'on observe facilement dans les expériences de laboratoire.

Pour un angle de vision de 135° environ, en observant de la plaine, j'ai quelquefois aperçu le renversement sur le bord très blanc du nuage du côté du Soleil; mais l'observation est fort difficile.

Sur des nuages situés près de l'horizon, dans la direction de l'arc-en-ciel blanc, j'ai souvent obtenu une polarisation positive très énergique.

Par un temps complètement couvert, la lumière que les nuages nous envoient par transmission est neutre; cependant, à l'horizon, dans toutes les directions, on distingue souvent une légère polarisation dans le plan vertical; c'est là l'effet de la lumière naturelle venant d'en haut et éclairant les masses d'air inférieures. Ce phénomène, qui s'aperçoit en plaine, s'accentue dans les vallées encaissées; je l'ai observé plusieurs fois à Louèche, par des temps sombres et pluvieux. C'est bien à la diffusion par la masse d'air même qu'il était dû, et non à une réflexion spéculaire confuse sur les objets bornant l'horizon; en effet, la polarisation était plus prononcée sur les fumées bleuâtres qui s'échappaient des cheminées du village, c'est-à-dire sur un

---

([1]) Je citerai, par exemple, une de mes notes :

« Riffel, 20 sept. 1877, 8h du matin. — Un long nuage étroit et horizontal, d'un gris un peu brun et à mi-hauteur du mont Cervin qui se voit dans une direction à angle droit avec le Soleil. Le nuage est fortement polarisé positivement; la polarisation est plus forte que sur les rochers ou les gazons de la montagne, et surtout que sur les glaciers qui se voient au-dessous du nuage. »

milieu agissant comme l'atmosphère, mais avec plus d'énergie.

RÉSUMÉ.

I. Les masses d'air atmosphérique qui ne reçoivent pas les rayons directs du Soleil, et qui sont seulement éclairées par la lumière diffuse d'un ciel serein, présentent des phénomènes de polarisation lumineuse tout à fait comparables à ceux que l'on observe sur les masses d'air qui ne sont pas dans l'ombre.

II. Si l'on admet que la diffusion et la polarisation de la lumière du ciel sont soumises aux lois de l'illumination des corps transparents, cette polarisation de la « masse ombrée » s'explique par une diffusion de second ordre. Le calcul montre, en effet, que l'action de la lumière partiellement polarisée, envoyée par les différentes parties du ciel sur un point donné de la masse atmosphérique, est équivalente à l'action qu'exercerait un rayon de lumière naturelle arrivant à ce point suivant la direction même du Soleil, d'un rayon de lumière beaucoup plus faible, dirigé perpendiculairement au premier, et *polarisé* dans le plan perpendiculaire à la direction du Soleil.

III. L'action de ce dernier rayon fictif, dont les vibrations sont dirigées suivant la ligne qui joint le Soleil au point considéré, explique en partie le fait que la polarisation atmosphérique n'est jamais complète, même dans une direction à angle droit avec celle du Soleil, la diffusion de second ordre amenant toujours une perturbation dans l'effet de la première diffusion des rayons solaires directs.

IV. Cette diffusion de second ordre explique aussi les points neutres observés par Arago, Babinet et Brewster, lorsqu'on tient compte de l'augmentation d'épaisseur de

l'atmosphère et de l'augmentation de la diffusion de la lumière dans les directions rapprochées de l'horizon.

V. Pour un observateur placé sur une montagne, au-dessus des nuages, la lumière diffusée par ces derniers présente des phénomènes de polarisation très complexes. On remarque plusieurs renversements de polarisation et plusieurs cercles ou régions neutres.

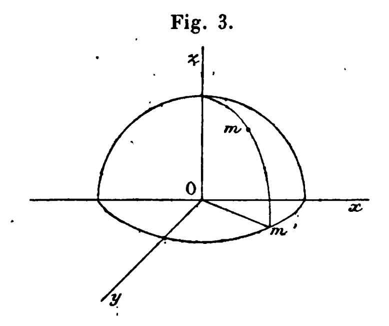
APPENDICE.

Nous avons donné dans le Mémoire (p. 13 à 18) le calcul de l'effet produit sur un point O, par la diffusion émanant de tous les points d'une atmosphère uniforme dont O est le centre, et cela pour une hauteur quelconque du Soleil au-dessus de l'horizon.

Dans le cas où le Soleil est à l'horizon, nous pouvons, en restant dans les mêmes hypothèses, faire le calcul autrement.

Soit m un point de l'hémisphère supérieur sur l'azimut zm (*fig.* 3). Ce point reçoit du Soleil un rayon de lumière dans la direction horizontale parallèle à Ox. L'effet de ce rayon sera le même que celui de deux rayons polarisés, égaux entre eux, dont le premier serait formé de

Fig. 3.



vibrations verticales et le second de vibrations horizontales parallèles à Oy.

Voyons d'abord ce qui concerne le premier de ces rayons polarisés. D'après des considérations analogues à celles que nous avons exposées dans le premier calcul, on trouve facilement que la lumière envoyée à O sera formée de trois composantes dont les valeurs d'amplitude seront :

Suivant l'axe des y...... $-l \sin\varphi \cos\varphi \sin\theta$
» » z...... $+l \sin^2\varphi$
» » x...... $-l \sin\varphi \cos\varphi \cos\theta$

en désignant par θ l'angle $m'Ox$ que l'azimut zm fait avec le plan des zx, et par φ l'angle mOz (distance zénithale).

En élevant au carré, on obtiendra l'intensité de ces composantes, soit

Suivant l'axe des y...... $l^2 \sin^2\varphi \cos^2\varphi \sin^2\theta$
» » z...... $l^2 \sin^4\varphi$
» » x...... $l^2 \sin^2\varphi \cos^2\varphi \cos^2\theta$.

Passons au second rayon polarisé. Les vibrations horizontales dont il est formé pourront être remplacées par deux composantes, horizontales également, l'une parallèle et l'autre perpendiculaire au plan zOm. En recherchant l'effet de ces deux composantes, on arrive sans difficulté aux valeurs d'amplitude de vibration envoyées au point O, soit

Suivant l'axe des y.... $+l \cos^2\varphi \sin^2\theta + l \cos^2\theta$
» » z.... $-l \sin\varphi \cos\varphi \sin\theta$
» » x.... $-l \sin^2\varphi \sin\theta \cos\theta$

En élevant au carré, on aura, pour les intensités,

Suivant l'axe des y... $l^2 \cos^4\varphi \sin^4\theta$
$+ 2 l^2 \cos^2\varphi \sin^2\theta \cos^2\theta + l^2 \cos^4\theta$
» » z... $l^2 \sin^2\varphi \cos^2\varphi \sin^2\theta$
» » x... $l^2 \sin^4\varphi \sin^2\theta \cos^2\theta$

Divisons maintenant la sphère en une série de zones ou anneaux horizontaux d'une largeur infiniment petite $d\varphi$. On aura pour la surface de l'élément d'un de ces anneaux $\sin\varphi\, d\varphi\, d\theta$, et pour le nombre de particules diffusantes situées sur cet élément, $a \sin\varphi\, d\varphi\, d\theta$. Posons, pour abréger, $b = al^2 \sin\varphi\, d\varphi$. L'intensité des composantes envoyées par l'anneau au point O sera exprimée par :

Suivant l'axe des y.. $i_1 = b[\int \sin^2\varphi \cos^2\varphi \sin^2\theta\, d\theta$
$+ \int(\cos^4\varphi \sin^4\theta + 2\cos^2\varphi \sin^2\theta \cos^2\theta + \cos^4\theta)\, d\theta]$

» » z... $i_2 = b[\int \sin^4\varphi\, d\theta + \int \sin^2\varphi \cos^2\varphi \sin^2\theta\, d\theta]$

» » x... $i_3 = b[\int \sin^2\varphi \cos^2\varphi \cos^2\theta\, d\theta + \int \sin^4\varphi \sin^2\theta \cos^2\theta\, d\theta]$

et, en intégrant,

$$\begin{aligned} i_1 = b[& -\sin^2\varphi \cos^2\varphi (\tfrac{1}{2} \sin\theta \cos\theta - \tfrac{1}{2}\theta) \\ & - \cos^4\varphi (\tfrac{1}{4} \sin^3\theta \cos\theta + \tfrac{3}{8} \sin\theta \cos\theta - \tfrac{3}{8}\theta) \\ & + 2\cos^2\varphi (\tfrac{1}{8} \sin^3\theta \cos\theta - \tfrac{1}{8} \sin\theta \cos^3\theta + \tfrac{1}{8}\theta) \\ & + \tfrac{1}{4} \sin\theta \cos^3\theta + \tfrac{3}{8} \sin\theta \cos\theta + \tfrac{3}{8}\theta] + C, \end{aligned}$$

$$i_2 = b[\theta \sin^4\varphi - \sin^2\varphi \cos^2\varphi (\tfrac{1}{2} \sin\theta \cos\theta - \tfrac{1}{2}\theta] + C,$$

$$\begin{aligned} i_3 = b[& \sin^2\varphi \cos^2\varphi (\tfrac{1}{2} \sin\theta \cos\theta + \tfrac{1}{2}\theta) \\ & + \sin^4\varphi (\tfrac{1}{8} \sin^3\theta \cos\theta - \tfrac{1}{8} \sin\theta \cos^3\theta + \tfrac{1}{8}\theta)] + C. \end{aligned}$$

Pour avoir l'action de l'anneau entier, il faut prendre les intégrales entre $\theta = 0°$ et $\theta = 360°$; on obtient ainsi, après réduction :

Suivant l'axe des y.... $i_1 = 2\pi b (1 - \tfrac{1}{2} \sin^2\varphi - \tfrac{1}{8} \sin^4\varphi)$

» » z.... $i_2 = 2\pi b (\tfrac{1}{2} \sin^2\varphi + \tfrac{1}{2} \sin^4\varphi)$

» » x.... $i_3 = 2\pi b (\tfrac{1}{2} \sin^2\varphi - \tfrac{3}{8} \sin^4\varphi)$

Ayant ainsi déterminé l'intensité des composantes envoyées à O par un anneau élémentaire, nous trouverons l'action d'une zone horizontale quelconque, en intégrant par rapport à φ. Appelant I_1, I_2 et I_3 les composantes

de cette action, et remplaçant b par sa valeur, nous aurons donc :

$$
\text{A.}\left\{
\begin{array}{lll}
\text{Suivant l'axe des } y\ldots & I_1 = 2\pi a l^2 \int \left(\sin\varphi - \frac{1}{2}\sin^3\varphi - \frac{1}{8}\sin^5\varphi\right) d\varphi \\
\quad \text{»} \qquad \text{»} \qquad z\ldots & I_2 = 2\pi a l^2 \int \left(\frac{1}{2}\sin^3\varphi + \frac{1}{2}\sin^5\varphi\right) d\varphi \\
\quad \text{»} \qquad \text{»} \qquad x\ldots & I_3 = 2\pi a l^2 \int \left(\frac{1}{2}\sin^3\varphi - \frac{3}{8}\sin^5\varphi\right) d\varphi
\end{array}
\right.
$$

En effectuant le calcul, on obtient

$$
\text{B.}\left\{
\begin{array}{lll}
\text{Suivant l'axe des } y\ldots & I_1 = \frac{\pi a l^2}{20}(-15\cos\varphi - 10\cos^3\varphi + \cos^5\varphi) + C \\
\quad \text{»} \qquad \text{»} \qquad z\ldots & I_2 = \frac{\pi a l^2}{5}(-10\cos\varphi + 5\cos^3\varphi - \cos^5\varphi) + C \\
\quad \text{»} \qquad \text{»} \qquad x\ldots & I_3 = \frac{\pi a l^2}{60}(-15\cos\varphi - 10\cos^3\varphi + 9\cos^5\varphi) + C
\end{array}
\right.
$$

En prenant les intégrales entre $\varphi = 0$ et $\varphi = 90^\circ$, on aura pour la demi-sphère entière :

$$
\text{C.}\left\{
\begin{array}{lll}
\text{Suivant l'axe des } y\ldots & I_1 = 2\pi a l^2 \times \frac{3}{5} \\
\quad \text{»} \qquad \text{»} \qquad z\ldots & I_2 = 2\pi a l^2 \times \frac{3}{5} \\
\quad \text{»} \qquad \text{»} \qquad x\ldots & I_3 = 2\pi a l^2 \times \frac{2}{15}
\end{array}
\right.
$$

valeurs qui concordent bien avec celles que nous avions trouvées pour la sphère entière (p. 519 et 520).

Maintenant si, au lieu de supposer l'atmosphère uniformément diffusante, on veut tenir compte de l'accroissement d'intensité lumineuse à mesure que l'on considère des points de plus en plus rapprochés de l'horizon, il n'y a qu'à remplacer a par une fonction de φ exprimant convenablement la loi d'accroissement, et la faire rentrer sous le signe $\int$ dans les formules A.

Cette fonction n'est pas connue et varie indubitablement suivant les conditions météorologiques ; mais on peut faire à cet égard diverses hypothèses empiriques et arriver ainsi à une idée approximative du résultat.

Supposons, par exemple, que cette fonction soit de la forme $a(n+1) - an\cos\varphi$ (a conservant la même valeur que dans les formules A), nous aurons

$$I'_1 = 2\pi a l^2 \left[(n+1)\int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sin\varphi - \tfrac{1}{2}\sin^3\varphi - \tfrac{1}{8}\sin^5\varphi)\, d\varphi \right.$$

$$\left. - n\int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sin\varphi - \tfrac{1}{2}\sin^3\varphi - \tfrac{1}{8}\sin^5\varphi)\cos\varphi\, d\varphi \right],$$

$$I'_2 = 2\pi a l^2 \left[(n+1)\int_0^{\frac{\pi}{2}} (\tfrac{1}{2}\sin^3\varphi + \tfrac{1}{2}\sin^5\varphi)\, d\varphi \right.$$

$$\left. - n\int_0^{\frac{\pi}{2}} (\tfrac{1}{2}\sin^3\varphi + \tfrac{1}{2}\sin^5\varphi)\cos\varphi\, d\varphi \right],$$

$$I'_3 = 2\pi a l^2 \left[(n+1)\int_0^{\frac{\pi}{2}} (\tfrac{1}{2}\sin^3\varphi - \tfrac{3}{8}\sin^5\varphi)\, d\varphi \right.$$

$$\left. - n\int_0^{\frac{\pi}{2}} (\tfrac{1}{2}\sin^3\varphi - \tfrac{3}{8}\sin^5\varphi)\cos\varphi\, d\varphi \right].$$

La première intégrale de chacune de ces trois expressions nous est connue (formules A, B et C); la seconde est facile à obtenir, et l'on arrive aux valeurs ci-dessous :

Suivant l'axe des y.... $I'_1 = 2\pi a l^2 \left[\frac{3}{5}(n+1) - \frac{17}{48} n \right]$

» » z.... $I'_2 = 2\pi a l^2 \left[\frac{3}{5}(n+1) - \frac{5}{24} n \right]$

» » x.... $I'_3 = 2\pi a l^2 \left[\frac{2}{15}(n+1) - \frac{1}{16} n \right]$

En admettant que l'intensité lumineuse soit 18 fois plus grande à l'horizon qu'au zénith (ce qui s'accorderait à peu près avec une formule de Pouillet), on aurait, en faisant $n = 12$:

$$I'_1 = 2\pi a l^2 \times 3{,}55,$$
$$I'_2 = 2\pi a l^2 \times 5{,}3,$$
$$I'_3 = 2\pi a l^2 \times 0{,}983.$$

La prédominance de la lumière polarisée dans le plan horizontal serait très sensible; mais je répète que ce dernier calcul est basé sur une hypothèse empirique, il donne seulement une indication sur la manière dont les choses doivent se passer.

ÉTUDE DE L'INTENSITÉ CALORIFIQUE DE LA RADIATION SOLAIRE AU MOYEN DE L'ACTINOMÈTRE ENREGISTREUR;

PAR M. A. CROVA.

Dans deux Mémoires publiés dans ces *Annales* ([1]), j'ai donné les résultats auxquels je suis arrivé en faisant usage d'un actinomètre absolu ou pyrhéliomètre, et d'un actinomètre à lecture rapide, donnant la valeur relative de la radiation et étalonné sur le premier. Je me propose, dans ce travail, d'exposer les résultats auxquels m'a conduit la discussion des courbes obtenues au moyen de l'actinomètre enregistreur, que j'ai décrit récemment.

J'ai obtenu, dans le courant de 1885, 68 courbes; 206 en 1886 et 166 en 1887; l'examen de ces 440 courbes a exigé un travail assez long, dont je vais résumer les principaux résultats.

VARIATIONS DIURNES ET ACCIDENTELLES DE LA RADIATION.

Si l'atmosphère était composée de couches concentriques et homogènes, dont la densité et la composition varieraient partout d'une manière continue et suivant la

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, p. 443; 1876, et t. IX, p. 472; 1886.

même loi avec l'altitude; si, de plus, nous admettons provisoirement que la constante solaire, c'est-à-dire l'intensité absolue de la radiation avant qu'elle pénètre dans notre atmosphère, est constante à toutes les époques, les courbes tracées par l'actinomètre s'élèveraient rapidement au lever du soleil, atteindraient un maximum à midi solaire vrai et s'abaisseraient dans l'après-midi, en demeurant symétriques par rapport à la courbe du matin; elles couperaient l'axe au coucher du soleil, en se confondant avec lui, depuis le coucher jusqu'au lever du lendemain.

Il est probable que la constante solaire subit des changements périodiques, mais ces variations sont complètement masquées, à la surface du globe, par l'influence beaucoup plus considérable des changements continuels de densité dont l'atmosphère est le siège, et par les variations continuelles de la quantité de vapeur d'eau et d'autres matières ayant un pouvoir absorbant pour la radiation solaire, contenues dans l'atmosphère, ainsi que par l'état variable de condensation de ces matières. Nous ne pensons pas que, dans l'état actuel de nos connaissances, cette question puisse être résolue; les recherches de M. Frölich et la discussion à laquelle elles ont donné lieu (1) ne nous paraissent pas donner la solution de cette question. Nous croyons qu'une étude de ce genre doit être précédée de longues recherches sur les causes de variations dues à notre atmosphère; des séries de courbes enregistrées à une altitude assez considérable pour que l'actinomètre soit soustrait aux fluctuations incessantes de la vase atmosphérique dans laquelle nous vivons au niveau du sol, permettraient de constater les variations de longue période qui correspondraient à la périodicité des taches solaires, et celles qui pourraient provenir des changements

(1) *Wiedemann's Annalen*, Neue Folge, Bd. XXX; 1887.

d'étendue, de forme et, par suite, d'absorption de l'atmosphère coronale du soleil.

Il importe de rappeler que la radiation, telle qu'elle nous arrive aux limites de l'atmosphère, n'offre pas les caractères de celle qui émanerait librement d'un corps incandescent dont la température serait égale à la température moyenne de la surface solaire; car elle a déjà subi, avant de nous arriver, dans les couches gazeuses qui entourent le Soleil, des absorptions dont la loi nous est inconnue.

L'étude des variations du pouvoir absorbant de notre atmosphère est plus directement abordable à l'observation, et c'est elle que nous étudierons en premier lieu.

Le caractère constant des nombreuses courbes que nous avons étudiées consiste en une fluctuation permanente de l'intensité de la radiation solaire [1]. Toutes accusent des oscillations rapides de l'intensité, et l'on peut affirmer sans exagération que l'aiguille de l'actinomètre est continuellement en mouvement; ces oscillations se traduisent sur les courbes par des sinuosités dont aucune n'est exempte, mais qui, par les temps calmes, chauds et humides, se rapprochent tellement qu'elles se confondent en donnant à certaines parties de la courbe un aspect estompé et une largeur considérable.

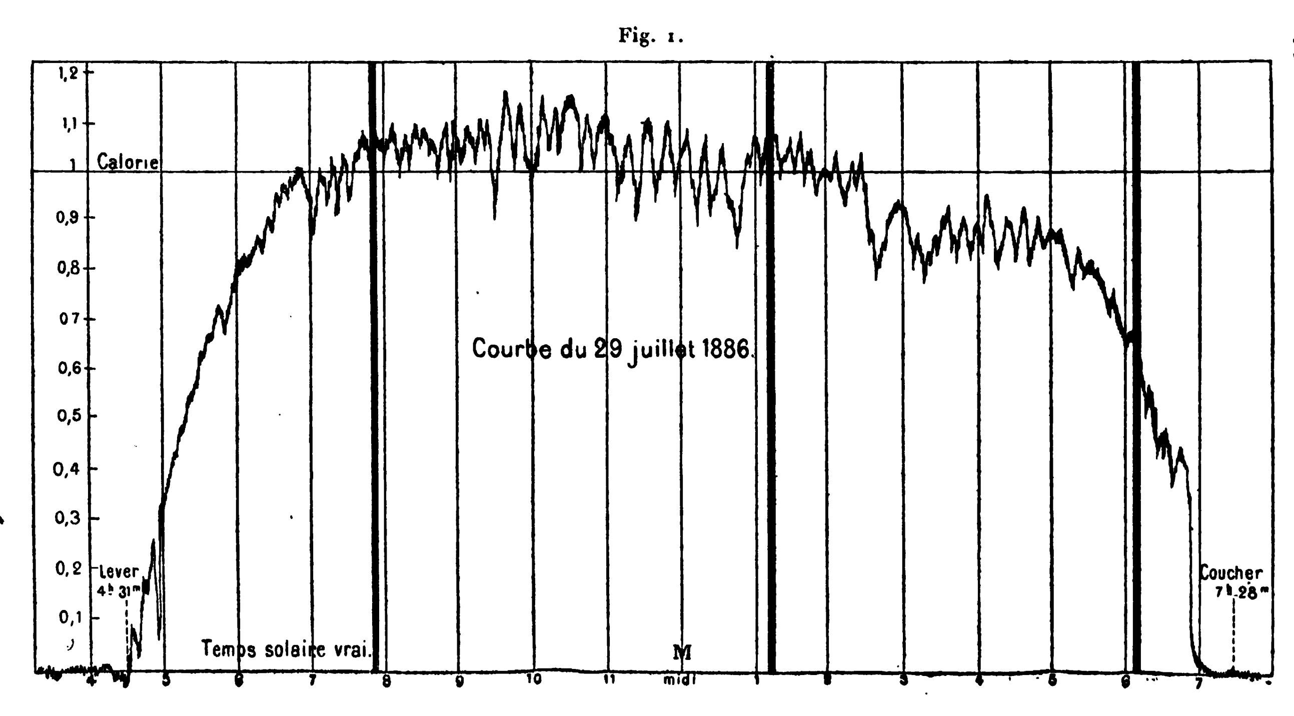
Les *fig.* 1, 2 et 4 donnent une idée de ces oscillations; mais la gravure ne peut reproduire exactement les détails les plus délicats des variations que l'on observe sur les courbes photographiées par l'actinomètre enregistreur.

La première idée qui se présente à l'esprit est d'attribuer ces oscillations à l'action des courants d'air sur le disque actinométrique; mais cette hypothèse est contredite par les remarques suivantes :

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 418 1885.

Fig. 1.


Courbe du 29 juillet 1886.
Calorie
Temps solaire vrai.
Lever 4h 31m
Coucher 7h 28m
M
midi
1,2
1,1
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
4
5
6
7
8
9
10
11
1
2
3
4
5
6
7

En été, à Montpellier, la partie de la courbe qui correspond au lever du soleil est, en général, nette et régulière ; mais bientôt les oscillations commencent et atteignent, vers 9^h du matin, une telle amplitude que la courbe devient comme estompée par suite de la rapidité des oscillations, puis se déprime fortement, et la radiation de l'après-midi est inférieure, pour une hauteur égale du soleil, à celle du matin.

En hiver, surtout après de fortes gelées, la courbe est relativement régulière et se rapproche de la symétrie théorique ; c'est surtout par les grands froids et par les vents forts que les courbes présentent la plus grande régularité et les plus faibles oscillations.

Vers midi, la plupart des courbes présentent une dépression souvent assez forte ; la radiation se relève ensuite pour décroître jusqu'au soir.

La radiation solaire qui est reçue dans la matinée sur le sol refroidi par le rayonnement nocturne élève graduellement sa température ; mais ce n'est qu'après quelques heures que cet échauffement est suffisant pour vaporiser l'eau contenue dans le sol ; la courbe est assez régulière jusqu'à ce moment ; mais, dès que la vapeur d'eau s'élève, les oscillations commencent ; la vapeur s'élevant dans les couches supérieures y subit une condensation partielle, très souvent insuffisante pour donner lieu à des nuages visibles, mais qui altère la teinte bleue du ciel sur lequel elle produit un léger voile grisâtre : c'est le moment de la dépression de midi ; le sol continuant à s'échauffer se dessèche superficiellement, et l'air chaud et sec qui s'en élève redissout ce voile grisâtre ; la radiation augmente, mais elle oscille toujours, à cause du mélange de couches sèches et humides qui se déplacent devant le soleil.

Ces variations peuvent être accusées par la photographie. Nous avons pris des épreuves instantanées d'un ciel

bleu, ou du moins paraissant pur et sans nuages visibles. Si le temps de pose a été réduit au minimum, le développement est très lent et donne sur l'épreuve des nuages déliés ressemblant à de légers cirrus; on ne peut pas confondre ces accidents avec des taches occasionnées par le développement, si l'on prend soin de faire deux épreuves consécutives; l'identité des deux photographies prouve bien que c'est à un phénomène bien réel, et non à un accident, que sont dues les apparences obtenues.

Ces considérations permettent de se faire une idée nette de la cause des variations continuelles des courbes photographiques. Les oscillations, si rapides pendant les journées chaudes et calmes, surtout l'après-midi, sont très probablement dues à la brise de mer et à la convection de vapeur d'eau à laquelle elle donne lieu; il serait très intéressant d'obtenir de pareilles courbes dans des stations très éloignées de la mer : elles seraient probablement beaucoup plus régulières. A Montpellier, il est impossible de compter sur une seule courbe régulière pendant l'été; les meilleures sont obtenues pendant une période qui comprend l'automne, l'hiver et le commencement du printemps.

On observe donc généralement deux maxima diurnes, avant et après midi [1] :

1° Pendant l'été, les oscillations sont très fortes et les deux maxima, avant et après midi, sont assez écartés l'un de l'autre;

2° En automne, les oscillations diminuent et les deux maxima se rapprochent de midi;

3° La diminution d'amplitude des oscillations s'accentue encore davantage en hiver, et les deux maxima tendent à se confondre; il en est de même au commencement du printemps.

---

[1] Observations faites à Montpellier avec l'actinomètre enregistreur (*Comptes rendus*, t. CII, p. 511; avril 1886.)

J'avais fait remarquer, dans mes précédentes recherches, l'extrême rareté des journées approximativement symétriques. En 1886, nous avons relevé 206 courbes, sur lesquelles 8 seulement ont montré une symétrie assez approchée pour que nous ayons pu les calculer; ce sont celles des 8 et 11 mars, du 9 septembre et des 22, 23, 24 et 26 novembre, soit 3,4 par 100 courbes obtenues, ou 1,9 par 100 journées. En 1885 et 1887, leur nombre était encore moindre.

CALCUL ET DISCUSSION DES COURBES.

La variabilité continuelle de la radiation résulte, pour la plus grande partie, d'influences atmosphériques accidentelles agissant comme causes perturbatrices, et que l'on pourrait comparer, à un degré moindre, à celles que produiraient des nuages visibles passant devant le soleil. La quadrature de pareilles courbes serait presque impossible à obtenir et ne conduirait à aucun résultat, pas plus que la détermination de la valeur moyenne de la radiation.

Si, au contraire, nous remarquons avec M. Langley [1] que toutes les actions perturbatrices que l'atmosphère exerce sur l'intensité de la radiation tendent à la diminuer, nous serons conduits à considérer les dépressions des courbes comme des accidents passagers, et à attribuer une valeur prépondérante aux maxima de radiation; ceux-ci correspondent, en effet, à de véritables éclaircies momentanées, dont la permanence donnerait la courbe rectifiée.

Nous sommes donc conduits à prendre, comme valeur approchée de la courbe horaire, celle qui passe par les

---

[1] *Researches on solar heat and its absorption by the Earth's atmosphere. A Report of the mount Withney Expedition.* Washington, 1884.

points maxima, c'est-à-dire par les points de retour les plus élevés, en lui faisant suivre la loi de continuité; la totalité de la courbe ne sera pas accessible au calcul, l'absorption atmosphérique étant généralement plus grande dans la seconde moitié de la journée, en raison de sa plus grande teneur en vapeur d'eau; mais une demi-journée suffit parfaitement à obtenir la loi de transmission.

Il est essentiel d'obtenir exactement le tracé de l'axe des temps, c'est-à-dire de la droite à partir de laquelle les ordonnées de la courbe horaire doivent être comptées.

Cette opération doit être renouvelée de temps en temps, car cette ligne est sujette à de légers déplacements provenant des variations magnétiques des aiguilles et des enceintes en tôle, lorsque la température vient à varier entre des limites un peu étendues. J'ai indiqué, en donnant la description de l'enregistreur, le moyen d'obtenir cet axe d'une manière rigoureuse. Pour les mêmes raisons, l'étalonnage de la courbe doit être souvent renouvelé; dans mes courbes, l'ordonnée correspondant à 1^{Cal} a varié de 55^{mm} à 65^{mm}, suivant les époques.

L'axe horizontal est divisé en heures solaires vraies, les traits tracés sur la feuille lors de l'étalonnage servant de points de repère. L'heure du lever du soleil sert aussi de vérification; elle correspond à l'ascension presque verticale de la courbe : on la déduit des Tables de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes,* en lui faisant subir la correction de la latitude du lieu d'observation. L'heure du coucher se prête moins bien à cette vérification; car, même dans les meilleures journées, la courbe, au lieu de tomber verticalement sur l'axe, s'infléchit souvent en lui devenant tangente, à cause de l'absorption considérable exercée par la vapeur d'eau accumulée progressivement dans l'atmosphère pendant la journée.

L'axe vertical est gradué en calories; la courbe rectifiée est tracée au crayon, en suivant la marche précédem-

ment indiquée ; les ordonnées correspondant aux diverses heures sont ensuite mesurées en millimètres, puis réduites en calories au moyen de la valeur de la calorie en millimètres pour le jour de l'observation.

Ce premier travail permet de s'assurer si la courbe est symétrique, ou bien si elle ne l'est pas, sur quelles parties pourra être essayé le calcul.

La courbe horaire doit être ensuite transformée en une seconde courbe donnant l'intensité calorifique en fonction des épaisseurs atmosphériques.

Je ne reviendrai pas ici sur le calcul des masses ou des épaisseurs atmosphériques, que j'ai suffisamment indiqué dans un travail antérieur (¹). Il est évident que la courbe des calories en fonction des épaisseurs sera variable avec la formule qui servira à calculer les masses atmosphériques traversées, et que la constante solaire et le coefficient de transmissibilité varieront aussi avec la formule adoptée. La formule de Laplace et celle de Bouguer donnent des résultats presque identiques, et nous nous sommes toujours servi de la première dans nos calculs (²). Il est prudent, cependant, de ne pas les appliquer à des hauteurs trop faibles du soleil, l'absorption subissant, dans le voisinage de l'horizon, des anomalies encore peu expliquées, mais qui se traduisent souvent par une déformation considérable de la courbe en ces points.

La courbe étant ainsi tracée, il faut la représenter par une formule empirique, en fonction de la constante solaire et de l'absorption atmosphérique.

Une formule hyperbolique de la nature de celle dont j'ai fait usage jusqu'ici me paraît représenter correctement les résultats obtenus ; elle a l'avantage d'être indé-

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XI, p. 479.
(²) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV ; 31 mai 1887.

pendante d'hypothèses plus ou moins plausibles, et de s'accorder avec ce fait tout expérimental, que le coefficient de transmissibilité n'est pas constant, mais qu'il varie avec l'épaisseur d'atmosphère déjà traversée.

La composition de la radiation solaire varie en effet, pour une même journée, du matin au soir; les rayons les plus réfrangibles étant aussi les plus absorbables, la lumière solaire, rouge au lever et au coucher du soleil, est relativement blanche à midi. Cette inégalité d'absorption, nettement appréciable pour les rayons visibles, est encore plus accentuée pour les rayons ultra-violets, comme l'a démontré M. Cornu, qui a donné la loi de cette absorption en fonction de l'altitude, et aussi pour les rayons ultra-rouges les moins réfrangibles. Il résulte de cette variation continuelle de composition un changement dans la loi de l'absorption ou de la transmissibilité qui varie d'une manière continue avec la masse atmosphérique traversée.

La formule hyperbolique donne, pour valeur de l'ordonnée à l'origine, la constante solaire; mais cette ordonnée ne peut être obtenue avec précision, car sa détermination est basée sur une extrapolation incertaine. Il est vrai que la courbe peut, dans les circonstances les plus favorables, être obtenue au moyen de points correspondant à des abscisses dont les valeurs minima, peu supérieures à l'unité, s'étendent jusqu'à 10 à 12 épaisseurs atmosphériques, et que, dans ces conditions, il paraît légitime d'extrapoler de $x = 1$ à $x = 0$; mais l'examen des nombreuses séries que j'ai discutées montre que les courbes se relèvent, à partir de $x = 1$, avec une telle rapidité qu'elles coupent l'axe des y sous un angle très faible. Dans ces conditions, la plus légère inflexion de la courbe, la plus petite modification aux coefficients de la formule, sans altérer sensiblement la concordance des résultats observés et calculés, font varier l'ordonnée à l'origine dans

de si grandes proportions que la notion exacte de la constante solaire en dévient assez incertaine; il n'en est pas de même des coefficients de transmissibilité qui, indépendants de la valeur absolue des ordonnées de la courbe, peuvent être calculés avec beaucoup plus de précision, tandis que la constante solaire nécessiterait, pour être déterminée avec une certaine approximation, des séries continues d'observations faites à des altitudes assez grandes pour que les épaisseurs atmosphériques minima puissent permettre de prolonger expérimentalement la courbe jusqu'à des points plus rapprochés de l'ordonnée à l'origine.

CALCUL DE LA CONSTANTE SOLAIRE ET DE LA TRANSMISSIBILITÉ (1).

Dans mes précédentes recherches (2), j'avais adopté, pour le calcul de la transmissibilité T par l'atmosphère de la radiation solaire et de la constante solaire Q, les formules

$$\mathrm{stg} = c + mx, \qquad \mathrm{T} = e^{\frac{1}{c+mx}}, \qquad y = \frac{\mathrm{Q}}{(1+ax)^b},$$

qui donnent les intensités calorifiques y en fonction des épaisseurs atmosphériques x; c et m sont deux constantes qui servent à calculer la sous-tangente stg de la courbe; $a = \frac{m}{c}$ et $b = \frac{1}{m}$, deux facteurs numériques qui permettent d'obtenir la constante solaire.

L'emploi de ces formules était justifié par la proportionnalité observée des sous-tangentes aux abscisses.

Mais deux sortes d'objections peuvent être faites à ces formules :

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1231; 1887.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, p. 443, et . XIX, p. 167.

1° Ces constantes c, m, a, b n'ont pas de signification physique;

2° Ces constantes ne suivent aucune loi définie; pour des journées analogues, elles peuvent avoir des valeurs très différentes.

Enfin ces formules exigent des calculs assez longs, et ce n'est que lorsqu'ils sont à peu près terminés que l'on peut juger si elles représentent bien la marche diurne. Or, en vue du dépouillement d'un grand nombre de courbes, il serait très utile de savoir immédiatement si elles sont calculables ou bien si elles n'obéissent à aucune loi continue. J'ai réussi à satisfaire à ces trois conditions et à simplifier les formules, en remarquant que les constantes en question peuvent varier entre certaines limites, sans que la concordance entre les résultats observés et calculés soit sensiblement altérée, l'influence produite par la diminution de l'une pouvant être partiellement compensée par un accroissement convenable de l'autre; de plus, la plupart des valeurs de a sont tantôt supérieures, tantôt inférieures à l'unité, et il était permis de se demander si, en faisant $c = m$, ce qui donne $a = 1$, les formules nouvelles s'accorderaient aussi bien que précédemment avec l'observation.

Soit $\frac{1}{c} = p$, on a

$$y = \frac{Q}{(1+x)^p}, \qquad \text{stg} = c(1+x), \qquad T = e^{\frac{p}{1+x}}.$$

La courbe des intensités en fonction des épaisseurs est toujours une courbe hyperbolique qui a pour asymptote l'axe des x et pour ordonnée à l'origine la constante solaire.

La courbe des transmissibilités est une logarithmique dont l'ordonnée à l'origine est la valeur initiale de la transmissibilité aux limites de l'atmosphère, et qui a pour asym-

ptote une parallèle à l'axe des x à une distance égale à l'unité.

Les constantes sont réduites à deux : l'une Q est la constante solaire; l'autre, p, est liée à la valeur du coefficient T de transmissibilité correspondant à l'épaisseur x par la formule

$$p = (1 + x)\mathrm{L.T.}$$

La transmissibilité s'obtient, comme nous le verrons plus loin, par cette considération que la courbe des calories en fonction des épaisseurs n'est pas une exponentielle, mais qu'elle peut être considérée comme le lieu géométrique des intersections d'exponentielles dans lesquelles T varie d'une manière continue avec x. On a

$$\mathrm{stg} = \frac{y}{\frac{dy}{dx}} = -\frac{1}{\mathrm{L.T}},$$

d'où

$$\log \mathrm{T} = -\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{stg}}.$$

En différentiant l'équation

$$\frac{\mathrm{Q}}{(1 + x)^{p}},$$

on obtient

$$\frac{\frac{dy}{dx}}{y} = \frac{p}{x+1} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{L.T} = -\frac{p}{x+1}.$$

Aux limites de l'atmosphère,

$$x = 0, \qquad y = \mathrm{Q}, \qquad \mathrm{L.T}_0 = -p, \qquad \mathrm{T}_0 = e^{-p}.$$

La transmissibilité augmente avec x et devient égale à l'unité quand $x = \infty$.

Ces formules s'appliquent très bien au calcul des courbes, et l'accord des résultats observés et calculés est tout au moins aussi satisfaisant qu'avec les anciennes for-

mules, comme nous le verrons plus loin; elles ont de plus l'avantage, précieux quand on a à examiner un grand nombre de courbes, de faire connaître dès le début si la courbe est calculable, et de montrer, dans le cas contraire, comment varie la constitution de l'atmosphère aux diverses heures de la journée.

En effet, si la courbe est calculable, p doit être constant; or p se déduit d'un couple de valeurs y et y' correspondant aux abscisses x et x'; on a

$$p = \frac{\log \frac{y}{y'}}{\log \frac{1+x'}{1+x}}.$$

Mesurant sur la courbe les valeurs de y correspondant à des valeurs de $x = 1, 2, 3, 4, \ldots$, on pourra dresser une fois pour toutes le Tableau des valeurs de $\log \frac{1+x'}{1+x}$ correspondant aux couples de valeurs de y, pour $x = 1$ et 2, 2 et 3, ..., et calculer immédiatement les valeurs de p. Ces formules s'accordent d'une manière remarquable avec les résultats des observations, comme nous le verrons plus loin; mais la constante solaire qu'on en déduit a des valeurs un peu inférieures à celles que l'on calcule au moyen des premières formules.

En réalité, comme l'a fait voir M. Langley [1], la formule exponentielle $y = AT^x$ ne s'applique pas à la transmission d'une radiation composée, pour le spectre de laquelle la longueur d'onde λ varie d'une manière continue, mais elle paraît exacte pour une radiation simple de longueur d'onde déterminée, pour laquelle q serait la constante solaire et b le coefficient de transmission. La formule $y = QT^x$ diffère donc essentiellement de $\Sigma q b^x$, q et b étant des fonctions continues de la longueur d'onde λ.

---

[1] *Researches on solar heat*, etc.

En réalité, certaines radiations simples sont rapidement absorbées au bout d'un trajet assez court, et, si l'on calcule les valeurs de Q et de T au moyen des valeurs de y comprises entre x_1 et x_2, on trouve, comme je l'ai montré dans mon premier Mémoire, pour Q des valeurs croissantes et pour T des valeurs décroissantes, quand l'intervalle constant $x_2 - x_1$ se rapproche de plus en plus de l'origine ; si $x_2 - x_1$ tend vers zéro et devient égal à dx, les valeurs de Q et de T deviennent constantes pour cet intervalle, et la formule exponentielle est applicable à l'arc infiniment petit correspondant à dx ; la courbe réelle n'est donc pas une exponentielle, mais l'enveloppe d'une infinité d'arcs d'exponentielles pour lesquels Q et T varient d'une manière continue avec x.

Pour une variation dx, l'équation $y = QT^x$ donnerait

$$\frac{\frac{dy}{dx}}{y} = \frac{1}{\text{stg}} = \text{L.T},$$

d'où

$$\log T = -\frac{M}{\text{stg}}.$$

Pour une variation dx, la courbe $y = \frac{Q}{(1+x)^p}$ donne

$$\frac{\frac{dy}{dx}}{y} = \frac{p}{x+1},$$

et, les deux formules représentant le même arc infiniment petit pour la variation dx, les sous-tangentes sont identiques, et l'on a

$$\log T = -\frac{Mp}{1+x},$$

dans laquelle T, au lieu d'être constante, est fonction de x.

Développant en série les deux formules

$$y = \Sigma a t^x = \Sigma a + \frac{x}{l.e} \Sigma a\, l.t + \frac{x^2}{1.2.(l.e)^2} \Sigma a (l.t)^2 + \ldots.$$

$$y = Q(1+x)^{-p} = Q - pQx + \frac{x^2}{1.2} Q(p+1)p - \ldots.$$

on identifierait ces deux formules en posant

$$(1) \qquad \Sigma a = Q,$$

$$(2) \qquad \frac{\Sigma a\, l.t}{l.e} = -pQ \quad \text{ou} \quad \frac{\Sigma a\, l.t}{l.e} = Q\, l.T_0,$$

$$(3) \qquad \frac{\Sigma a (l.t)^2}{(l.e)^2} = p(p+1)Q, \quad \ldots.$$

La première condition est toujours satisfaite.

La deuxième exige que $l.T_0 = \frac{\Sigma(a\, l.t)}{\Sigma a}$.

La troisième, que $\Sigma[a(l.t)^2] = \Sigma a(l.T_0 + 1)$.

Ces conditions peuvent donner lieu à des vérifications expérimentales, si l'on connaît les valeurs de a et de t pour les diverses radiations simples et les proportions de chacune d'elles contenues dans la radiation totale, c'est-à-dire son spectre normal. Les travaux remarquables de M. Langley sur ce sujet permettraient quelques-unes de ces vérifications.

Examinons, en premier lieu, les variations de p correspondant à des valeurs croissantes de x :

1° Il peut arriver que les valeurs successives de p s'écartent peu de part et d'autre d'une valeur moyenne, sans qu'il y ait une loi de variation ; dans ce cas, qui est assez rare, on est certain que la constitution de l'atmosphère n'a pas sensiblement varié pendant la journée ; la courbe est symétrique et exactement calculable.

2° Si p augmente avec x, la courbe n'est plus calculable ; la transmissibilité T_0 diminue quand x augmente ; le pouvoir absorbant de l'atmosphère augmente progressivement, par suite de l'accroissement de la vapeur d'eau

qu'il contient; et, en calculant p du commencement à la fin de la journée, on constate qu'il prend des valeurs croissantes.

3° Si p diminue d'une manière continue, le pouvoir absorbant diminue aussi avec le temps; la courbe n'est pas calculable.

4° Enfin, p varie brusquement et d'une manière considérable; on se trouve alors en présence de journées pendant lesquelles l'atmosphère, quoique sans nuages apparents, change rapidement de constitution, et pour lesquelles la constante initiale de l'absorption a des valeurs différentes aux diverses heures.

Voici quelques exemples qui donneront une idée des variations de p dans les divers cas que nous venons d'indiquer :

1° *Constance approximative de p.*

	x variant de			
	1 à 2.	2 à 3.	3 à 4.	4 à 5.
27 septembre 1886...	0,429	0,433	0,469	0,419
20 octobre 1886.....	»	0,388	0,382	0,394

2° *p augmente.*

	1 à 2.	2 à 3.	3 à 4.	4 à 5.
26 février 1887......	0,414	0,460	0,546	0,517
19 novembre 1886...	0,167	0,302	0,317	0,399

3° *p diminue.*

	1 à 2.	2 à 3.	3 à 4.	4 à 5.
9 septembre 1886...	0,772	0,707	0,691	»
27 novembre 1886...	0,677	0,628	0,624	»

Afin de rendre plus facile l'examen des courbes obtenues, j'ai calculé les ordonnées des courbes des calories en fonction des épaisseurs, et des courbes horaires, pour une journée d'équinoxe, en donnant à Q une valeur arbitraire $= 3$ et en faisant varier p, à partir de zéro, de cinquième en cinquième de l'unité. Pour cela, j'ai calculé les

valeurs de y correspondant à des valeurs de $x = 1, 2, 3, \ldots$, et des valeurs de $p = 0$, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 2,0. J'ai ainsi obtenu le Tableau suivant :

x	$p=0,2$. $y=$	$p=0,4$. $y=$	$p=0,6$. $y=$	$p=0,8$. $y=$	$p=1,0$. $y=$	$p=2,0$. $y=$
1.....	2,612	2,274	1,984	1,723	1,500	0,750
2.....	2,408	1,933	1,552	1,246	1,000	0,333
3.....	2,274	1,723	1,306	0,990	0,750	0,187
4.....	2,174	1,576	1,142	0,828	0,600	0,120
5.....	2,096	1,465	1,024	0,717	0,500	0,083
6.....	2,033	1,377	0,956	0,632	0,428	0,061
7.....	2,979	1,306	0,862	0,555	0,375	0,046
8.....	2,933	1,246	0,803	0,517	0,333	0,037
9.....	1,893	1,178	0,754	0,476	0,300	0,030
10.....	1,857	1,149	0,712	0,441	0,272	0,024

J'ai, d'autre part, calculé, au moyen de la formule de Laplace, les épaisseurs atmosphériques correspondant aux heures successives de part et d'autre de midi, pour un jour d'équinoxe :

Épaisseurs atmosphériques pour un jour d'équinoxe.

Angles horaires.	0^h	1^h	2^h	3^h	4^h	5^h
Épaisseurs..	1,381	1,430	1,597	1,953	2,762	5,220

Au moyen de ces deux Tableaux, j'ai dressé les courbes des calories en fonction des épaisseurs, et les courbes horaires des calories en relevant sur les premières les ordonnées correspondant aux épaisseurs correspondant aux angles horaires.

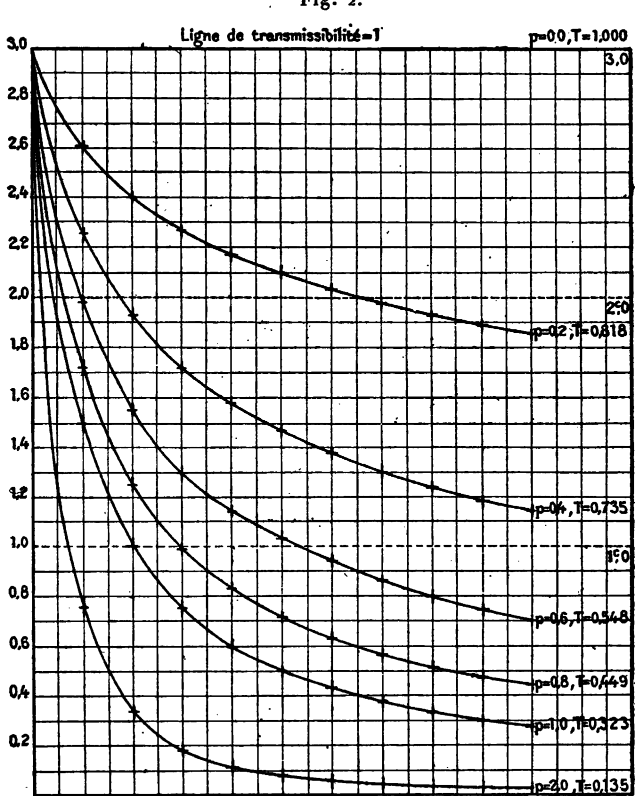
Ces deux systèmes de courbes sont représentés *fig.* 2 et 3.

Leur examen donne une idée exacte de l'allure des courbes réelles lorsque p vient à varier.

1. *Courbes des calories en fonction des épaisseurs.*

Pour un pouvoir absorbant nul ($p = 0$), la courbe est une parallèle à l'axe des épaisseurs ; l'ordonnée constante $= Q$.

Fig. 2.



Courbes des calories en fonction des épaisseurs pour une déclinaison du Soleil $= 0$, constante solaire $= 3$, valeurs de p variant de 0,2 à 2,0.

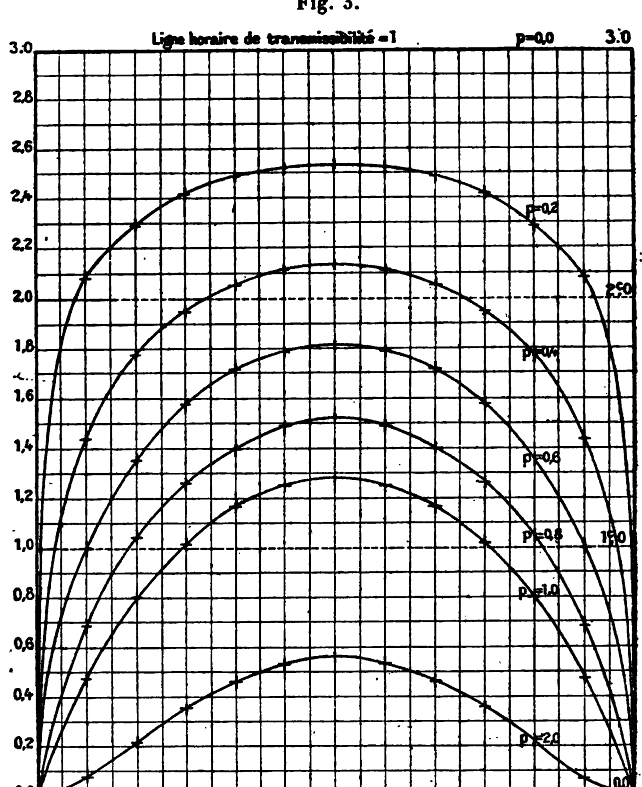
Le pouvoir absorbant croissant, la courbure s'accentue de plus en plus et, pour un pouvoir absorbant $= 1$, elle

se réduit à l'axe vertical et à l'axe horizontal qui est leur asymptote commune.

2. *Courbes horaires des calories.*

Pour un pouvoir absorbant nul, la courbe se réduit aux

Fig. 3.



Courbes horaires des calories pour une déclinaison du Soleil $= 0$, constante solaire $= 3$, et valeurs de p variant de 0,2 à 2,0.

deux ordonnées extrêmes $= Q$ et à la droite parallèle à l'axe à une distance $= Q$.

Le pouvoir absorbant croissant, la courbe, tangente aux deux ordonnées extrêmes, s'élève rapidement et l'ordonnée de midi diminue pour des valeurs croissantes de p.

A partir d'une valeur de p voisine de 0,8, la courbe, au lieu de s'élever rapidement, a un point d'inflexion dans le voisinage des extrémités et, pour des valeurs très fortes de p, elle paraît devenir tangente à l'axe des temps.

Cette tangente s'obtient fréquemment dans les courbes de l'enregistreur lorsque, après une belle journée, la vapeur d'eau s'est accumulée progressivement, au point de donner, au coucher du soleil, une valeur de p assez forte pour produire la tangence horizontale de la courbe horaire.

On voit enfin que, pour la plupart des journées, les variations de p donneront à la courbe horaire des formes différentes, dont la juxtaposition reproduit les courbes de l'enregistreur.

En général, p est plus faible le matin que l'après-midi; on le voit immédiatement dans la courbe du 20 octobre 1887 (*fig.* 4) comparée aux courbes de la *fig.* 3; elle montre aussi la tangence au coucher du soleil. Dans la courbe du 19 novembre 1886, j'ai pu calculer les valeurs de p en considérant comme deux courbes distinctes celle du matin et celle de l'après-midi; j'ai ainsi obtenu :

Pour le matin....... $p = 0,30$
Pour l'après-midi.... $p = 0,45$

Les valeurs de p sont, d'après la formule, indépendantes de Q; elles sont donc applicables à tous les cas. Il est utile d'avoir les valeurs correspondantes de T_0. Je les ai calculées pour des valeurs de p croissant de dixième en dixième.

p.	T_0.	p.	T_0.
0,0........	1,000	0,7........	0,496
0,1........	0,905	0,8........	0,449
0,2........	0,818	0,9........	0,406
0,3........	0,741	1,0........	0,368
0,4........	0,670	1,1........	0,333
0,5........	0,606	1,2........	0,301
0,6........	0,548	2,0........	0,135

En construisant la courbe de T_0 en fonction de p, on obtient par une simple lecture les valeurs de T_0 en fonction de p, ce qui est commode dans bien des cas.

T est le coefficient de transmissibilité lorsque la radiation a déjà parcouru une épaisseur x; il est donné par la formule

$$T = e^{-\frac{p}{1+x}}.$$

Pour une valeur définie de p, il croît d'une manière continue de $T_0 = e^{-p}$ pour $x = 0$, à l'unité pour $x = \infty$.

On ne doit pas le confondre avec le coefficient de transmission t à travers une épaisseur atmosphérique ; ce coefficient est

$$t = \frac{y'}{y} = \left(\frac{1+x}{1+x'}\right)^p,$$

lorsque $x' = 1 + x$.

Adoptons pour valeur moyenne de p le nombre 0,576, qui est relatif à l'année 1886, on obtient :

x........	0	1	2	3	4
T........	0,5621	0,7498	0,8245	0,8559	0,8912

Moyennes de T...	0,6559	0,7871	0,8245	0,8375
Valeurs de t......	0,6709	0,7935	0,8473	0,8793

On voit que les valeurs de t, pour l'épaisseur comprise entre x et $x+1$, sont toujours supérieures à la moyenne des valeurs de T correspondant à ces deux épaisseurs ; on s'en rend compte immédiatement en comparant les formules qui donnent t et $\frac{T+T_1}{2}$.

Le coefficient de transmissibilité est égal à l'unité pour une épaisseur infinie, mais l'intensité elle-même est nulle dans ce cas; la formule s'accorde donc avec ces faits d'expérience, que les milieux les plus transparents deviennent opaques pour toutes les radiations sous une épaisseur suffisamment grande, et que les dernières radiations transmises sont précisément celles dont le coefficient de transmissibilité est le plus voisin de l'unité.

Comme exemples, je donnerai les résultats de deux journées d'observation. Pour l'une, celle du 9 septembre 1886, la courbe est à peu près symétrique; assez régulière, du reste, elle présente des dépressions accentuées entre $9^h 30^m$ du matin et 4^h de l'après-midi; pour l'autre, celle du 20 octobre 1887, la matinée seule est calculable, l'après-midi étant assez déprimée. Nous avons essayé de reproduire aussi fidèlement que possible, dans les *fig.* 4 et 6, les sinuosités des deux courbes, et nous avons représenté par un trait continu, qui les enveloppe, les courbes calculées.

Ces deux journées donnent à peu près la même valeur pour la constante solaire, mais les coefficients de transmissibilité sont très différents; ils dépendent des conditions météorologiques dont nous donnons ici un résumé succinct :

		20 octobre 1887.	9 septembre 1886.
Température maxima		19°,5	33°,8
» minima		3°,0	16°,1
État hygrométrique à midi		0,5	0,3
Température à midi		15°,5	29°,5
Tension de la vapeur d'eau à midi.		$6^{mm},55$	$9^{mm},18$
Vent.	Direction moyenne	S.-S.-O	N.-N.-E.
	Vitesse moyenne	$2^m,5$	$3^m,0$

JOURNÉE DU 20 OCTOBRE 1887.

La *fig.* 4 reproduit exactement les dimensions et la

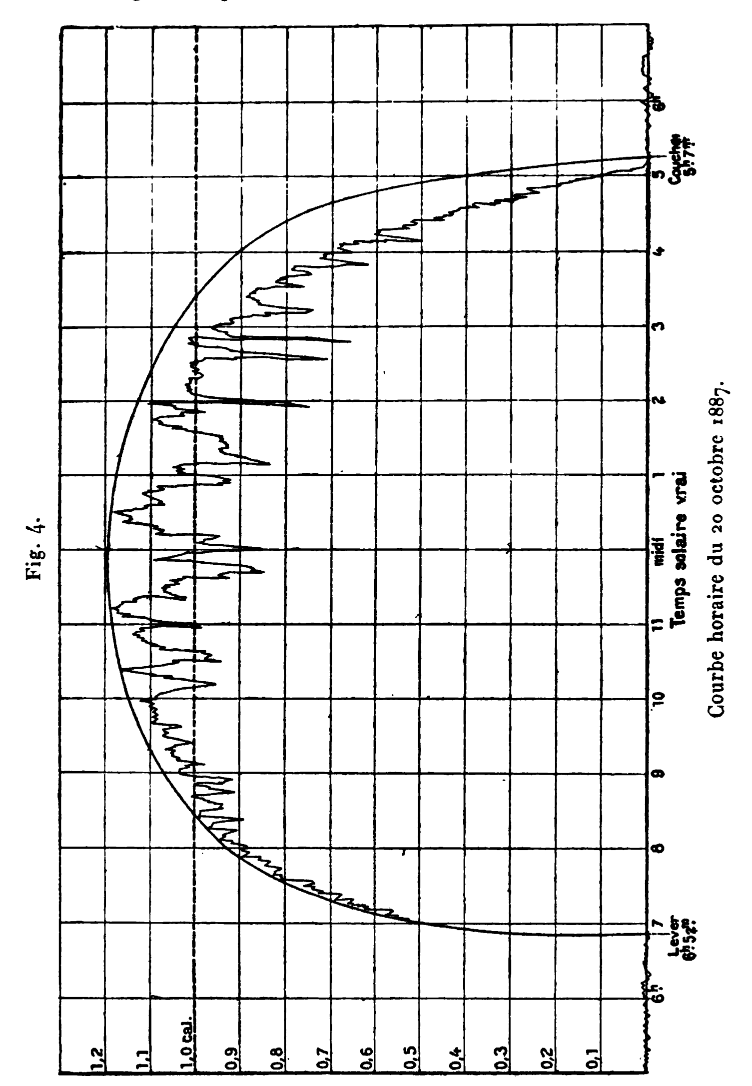


Fig. 4.

Courbe horaire du 20 octobre 1887.

forme de la courbe photographiée ; elle n'est pas symé-

trique ; mais, si l'on calcule seulement sa première moitié, on obtient une formule qui s'accorde très bien avec la courbe passant par les points maxima, que nous avons prolongée symétriquement pour l'après-midi, afin de montrer la dissymétrie de la courbe.

Lever du soleil.........	$6^h\ 52^m\ 35^s$	$1^{Cal} = 55^{mm},9.$
Coucher du soleil......	5 7 25	

Mesures faites sur la courbe horaire.

Temps.	Angles horaires.	Épaisseurs atmosphér.	Ordonnées.	Calories.
	°		mm	
Midi......	0	1,706	71,5	1,279
11^h.......	15	1,780	71,0	1,270
10........	30	2,033	68,5	1,225
9........	45	2,763	63,0	1,127
8........	60	4,250	55,5	0,993
7........	75	13,300	26,0	0,465

Je trace la courbe dont les abscisses sont les épaisseurs et les ordonnées les calories (*fig.* 5), et je détermine les ordonnées correspondant aux épaisseurs 1, 2, 3, ...

x.......	2		3		4		5
y.......	1,23		1,10		1,01		0,94
p.......		0,3884		0,3825		0,3939	

Moyenne........ 0,3883

J'introduis cette valeur de p dans la formule

$$Q = y(1+x)^p.$$

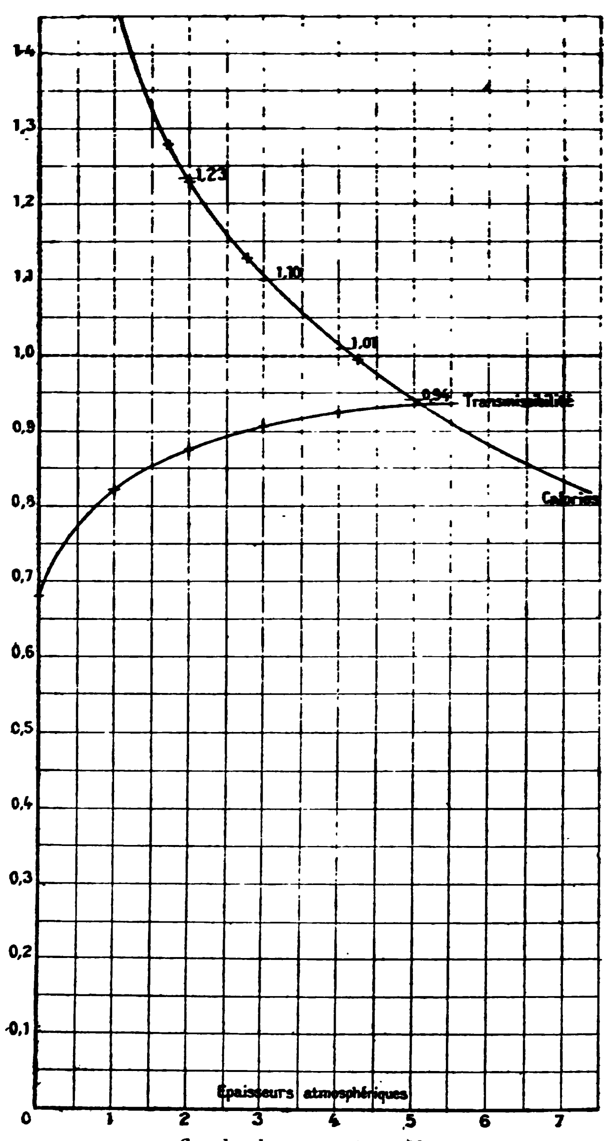
x.........	2	3	4	5
Q.........	1,884	1,902	1,887	1,888

Moyenne de Q.... 1,890

La formule est donc

$$y = \frac{1,89}{(1+x)^{0,3883}}, \qquad T_0 = 0,678.$$

Fig. 5.



Courbe du 20 octobre 1887.

$$y = \frac{1,89}{(1+x)^{0,5883}}.$$

Vérifications.

x...........	2	3	4	5
y calculé.....	1,233	1,102	1,011	0,941
y mesuré....	1,23	1,10	1,01	0,94
Différences...	+0,003	+0,002	+0,001	+0,001

Heures...	7	8	9	10	11	12
x.......	1,706	1,780	2,033	2,763	4,250	13,300
y calculé.	1,279	1,270	1,225	1,127	0,993	0,465
y mesuré.	1,284	1,269	1,228	1,113	0,993	0,540
Différ...	+0,005	—0,001	+0,003	—0,014	0,000	+0,075

L'accord entre les valeurs déterminées sur les courbes et les valeurs calculées par la formule est très satisfaisant.

Calcul de la transmissibilité.

$LT = -\frac{p}{x+1}$. Passant aux logarithmes vulgaires, $\log T = -\frac{Mp}{x+1}$:

$$p = 0,3883, \quad Mp = 0,16883, \quad -Mp = \bar{1},83137;$$
$$x = 0, \quad \log T_0 = \bar{1},83137, \quad T_0 = 0,6792;$$

$$\log T = -\frac{0,16883}{x+1}, \quad x = 1, \quad \log T_1 = \bar{1},91568, \quad T_1 = 0,823.$$

En continuant de même, on obtient le Tableau suivant :

x.......	0	1	2	3	4	5
T......	0,678	0,823	0,878	0,907	0,925	0,937

La courbe des transmissibilités est représentée sur la *fig.* 5 ; elle a pour asymptote la parallèle à l'axe à une distance = 1.

Appliquons la même formule à la courbe du 9 sep-

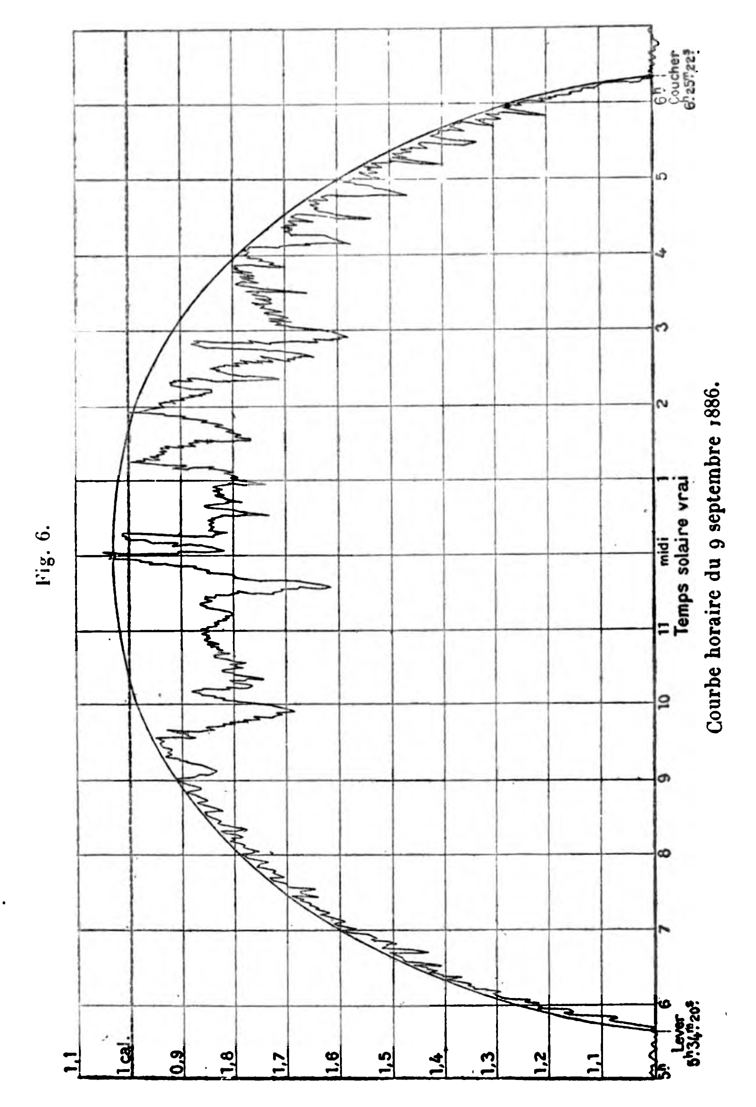
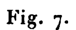


Fig. 6.

Courbe horaire du 9 septembre 1886.

tembre 1886, qui est presque symétrique, en accusant toutefois une forte dépression entre 10^h et midi (*fig.* 6 et 7).



Courbe du 9 septembre 1886.

$$y = \frac{1{,}869}{(1 + x)^{0{,}707}}.$$

Calories mesurées sur la courbe horaire ($1^{Cal} = 69^{mm},4$).

Temps Matinée.	Temps Après-midi.	Matinée.	Après-midi.	Moyenne.	Calories.	Épaisseurs atmosph.
h	h	mm	mm	mm	Cal	
7	5	41,9	41,5	41,7	0,601	3,960
8	4	55,0	54,5	54,7	0,788	2,360
9	3	63,0	64,0	63,5	0,915	1,745
10	2	68,0	69,0	68,5	0,987	1,453
11	1	70,0	71,0	70,5	1,016	1,317
Midi		72,0	72,0	72,0	1,037	1,277

Calories mesurées sur la courbe des calories en fonction des épaisseurs, et valeurs correspondantes de p et de Q :

x	1	2	3	4
y	1,150	0,858	0,700	0,600
p	0,7224	0,7075	0,6908	
	Moyenne...... 0,7069			
Q.......	1,877	1,865	1,845	1,872
	Moyenne...... 1,869			

$$y = \frac{1,869}{(1+x)^{0,7069}}, \qquad T_0 = 0,491.$$

La transmissibilité se calculera comme ci-dessus :

x.......	0	1	2	3	4	5
T......	0,493	0,709	0,790	0,838	0,868	0,889

Vérification.

x	....	1	2	3	4
y	calculé	1,145	0,859	0,701	0,599
y	mesuré	1,150	0,858	0,700	0,600
	Différences....	−0,005	+0,001	+0,001	−0,001

L'accord est, ici encore, très satisfaisant.

Ces deux journées offrent donc des caractères très diffé-

rents; la plus grande transmissibilité correspond à une masse plus faible de vapeur d'eau et aux circonstances atmosphériques.

L'examen des conditions de température, de pression et d'humidité pour ces deux journées, relevées sur les Tableaux graphiques mensuels que nous publions [1], rend compte de ces différences.

Comparons cette dernière formule avec celle qu'on déduit de la mesure de la sous-tangente.

Éliminons la sous-tangente correspondant à $x = 1$, vu l'incertitude de son tracé qui comporte une extrapolation.

Les points d'intersection des tangentes menées graphiquement aux points $x = 2$ et $x = 3$ ont pour abscisses $x = 6$ et $x = 9$ (*fig.* 7).

On a donc pour

$$x = 2, \quad \text{stg} = 4 = c(1 + x) = 3c \ldots \quad c = 1,333$$
$$x = 3, \quad \text{stg} = 6 = c(1 + x) = 4c \ldots \quad c = 1,500$$
$$\text{Moyenne} \ldots\ldots \quad 1,416$$

d'où l'on déduit

$$p = \frac{1}{c} = \frac{1}{1,416} = 0,70.$$

L'accord est donc excellent; néanmoins, le calcul direct de p est préférable à la méthode qui consiste à le déduire de la mesure de la sous-tangente, qui présente toujours quelque incertitude, comme on le voit sur les résultats ci-dessus.

Même dans les courbes pour lesquelles p paraît le plus constant, on obtient souvent une valeur trop faible en la

(1) *Bulletin météorologique de l'Hérault,* publié sous les auspices du Conseil général; années 1886 et 1887. Montpellier, imprimerie Boehm.



déduisant des couples des données x et y correspondant aux plus faibles valeurs de x. Cette particularité est une conséquence de la dépression de midi, dont nous avons déjà parlé, et qui donne des valeurs trop faibles de y correspondant aux plus petites épaisseurs atmosphériques, c'est-à-dire au voisinage de midi.

Voici les valeurs des deux constantes pour quelques journées de l'année 1886; sur 230 courbes enregistrées, je n'en ai trouvé que 8 calculables, approximativement symétriques [1]:

Dates.	Q.	p.	T_0.
8 mars...........	1,979	0,516	0,595
11 mars...........	1,886	0,692	0,498
9 septembre.......	1,865	0,700	0,496
22 novembre.......	2,433	0,536	0,535
23 »	2,703	0,602	0,546
24 »	1,964	0,551	0,575
26 »	2,349	0,560	0,570
27 »	2,624	0,643	0,523
	Moyenne...........		0,564

Nous avons trouvé, en 1887 :

Dates.	Q.	p.	T_0.
26 février..........	2,177	0,484	0,615
10 septembre.......	1,918	0,288	0,753
20 octobre.........	1,890	0,388	0,685

Les valeurs de Q sont assez variables et, dans les circonstances les plus favorables, se rapprochent du nombre

(1) Les valeurs les plus élevées de Q ont été obtenues du 22 au 27 novembre, période caractérisée par un abaissement rapide de température, précédé de quelques gelées blanches, et par une pression atmosphérique sensiblement constante et assez élevée, comme on peut le voir sur les Tableaux graphiques des bulletins ci-dessus.

3, auquel paraissent conduire les recherches de M. Langley ([1]).

Les valeurs de T_0 varient suivant l'état météorologique; et il est à remarquer que la détermination de T_0 et de T en fonction de x peut être obtenue avec des mesures relatives de la radiation, par conséquent avec des actinomètres non étalonnés sur un pyrhéliomètre absolu; on peut ainsi utiliser, dans ce but, des déterminations actinométriques ne donnant que des rapports d'intensité, sans mesures absolues.

Voici les valeurs horaires des calories qui ont servi à calculer les courbes ci-dessus; nous les donnons pour la matinée seulement, le calcul ayant été fait pour cette partie de la journée quand la courbe n'était pas symétrique; dans le cas contraire, les valeurs sont identiques pour des angles horaires égaux correspondant aux deux moitiés de la journée :

1866.	7^h.	8^h.	9^h.	10^h.	11^h.	Midi.
		Cal	Cal	Cal	Cal	
8 mars......	»	0,929	1,078	1,156	1,195	»
11 »	0,423	0,690	0,859	0,959	1,011	1,027
9 septembre.	0,601	0,788	0,915	0,987	1,016	1,037
22 novembre.	»	0,727	1,045	1,191	1,264	1,273
23 »	»	0,654	0,1018	1,200	1,291	1,327
24 »	»	0,527	0,800	0,909	0,982	1,000
26 »	0,623	1,016	1,205	1,305	1,344	»
27 »	»	0,420	0,906	1,093	1,159	1,187
1887.						
26 février....	0,623	1,016	1,205	1,305	1,344	»
10 septembre.	1,209	1,352	1,426	»	»	»
20 octobre...	0,341	0,984	1,145	1,234	1,287	1,306

On voit que la comparaison de ces nombres et des valeurs calculées de p et de T donne une idée bien plus

([1]) *Researches on solar heat*, etc.

précise des variations de constitution de l'atmosphère que ne pourraient le faire les observations météorologiques dont elles sont un complément très utile.

Des coefficients de transmissibilité l'on pourrait déduire les masses relatives de vapeur d'eau contenues dans l'atmosphère; les valeurs de la constante solaire obtenues par des déterminations faites à la surface du sol et à une altitude déterminée, au moyen de courbes tracées simultanément par deux enregistreurs bien comparés, permettraient d'arriver à une appréciation plus exacte de sa valeur réelle aux limites de l'atmosphère.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XIV (6e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XIV (6e SÉRIE).

11426 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.

l'i...

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE.

AOUT 1888. — T. XIV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
ulevard Saint-Germain
(En face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1888

Ce Recueil paraît chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *sixième Série* a commencé avec l'année 1884.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois, avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, un certain nombre de collections de la TROISIÈME SÉRIE DES ANNALES (1841-1863) au prix réduit de **quatre cents francs**, *Tables comprises*, au lieu de 705 francs.

Le prix des collections des *Annales de Chimie* se trouve donc ainsi fixé :

1re Série et 2e Série (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310

Le payement peut être fractionné en plusieurs échéances, en s'entendant, à cet effet, avec l'Éditeur.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série (1841-1863)	t. I à XXX, 1 volume	5 fr.
	t. XXXI à LXIX, 1 volume	10
4e Série (1864-1873), 1 volume		8
5e Série (1874-1883), 1 volume		10

TABLE DES MATIÈRES.

AOUT 1888.

Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55